Tosylhydrazone und Carbene aus ungesättigten cyclischen Ketonen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von
Lothar Ruetz
aus Niederdünzebach

Marburg/Lahn 1968

E. Symon · Offset-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 8

Tosylhydrazone und Carbene aus ungesättigten cyclischen Ketonen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von
Lothar Ruetz
aus Niederdünzebach

Marburg/Lahn 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 28.10.1968
Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.1968

Berichterstatter: Professor Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth

Meinem Vater
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Allgemeiner und theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Bildung von Carbenen	3
1.2.1.	Carbene aus Diazoverbindungen	3
1.2.2.	Weitere Carbenbildungsreaktionen	5
1.3.	Reaktionen der Carbene	6
1.3.1.	Intermolekulare Reaktionen	6
1.3.2.	Intramolekulare Reaktionen	8
1.4.	Das Verhalten der Carbene des cis-Bicyclo(3.3.0)octan-Systems	13
1.4.1.	2-Carbenabicyclo(3.3.0)octan	13
1.4.2.	2-Carbenabicyclo(3.3.0)oct-3-en	16
1.4.2.1.	Darstellung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ons	16
1.4.2.2.	Umsetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ons mit Tosylhydrazin	20
1.4.2.3.	Alkalisch-thermische Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons	23
1.4.2.4.	Photolytische Zersetzung des Bicyclo-(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons	27
1.4.2.5.	Thermische Zersetzung der Bicyclo-(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon-Metallsalze	29
1.4.2.6.	Photolytische Zersetzung des Bicyclo-(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon-Natriumsalzes	31
1.5.	Weitere alicyclische Carbene	32
1.5.1.	Carbenacyclohex-2-en	32
1.5.2.	Carbenacyclopent-2-en	34
1.5.3.	4,4-Dimethylcarbenacyclohex-2-en	35
1.6.	Zusammenfassung	

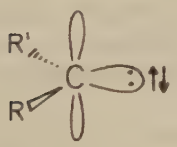
		Seite
2.	Experimenteller Teil	41
2.1.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	41
2.1.1.	Bicyclo(3.3.0)octan-2-ontosylhydrazon	41
2.1.2.	Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon	43
2.1.3.	Umsetzung des Cyclohex-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin	48
2.1.4.	Umsetzung des Cyclopent-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin	49
2.1.5.	4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazon	51
2.2.	Alkalisch-thermische Zersetzung der Tosylhydrazone	52
2.2.1.	Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)octan-2-ontosylhydrazons	52
2.2.2.	Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons	54
2.2.3.	Zersetzung der Additionsverbindung des Cyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons	56
2.2.4.	Zersetzung der Additionsverbindung des Cyclopent-2-en-1-ontosylhydrazons	57
2.2.5.	Zersetzung des 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons	57
2.3.	Photolytische Zersetzung der Tosylhydrazone	60
2.3.1.	Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons	60
2.3.2.	Zersetzung des 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons	61
2.4.	Darstellung und Zersetzung der Tosylhydrazon-Metallsalze	62
2.4.1.	Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon-Lithiumsalz	62
2.4.2.	Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon-Natriumsalz	63
2.5.	Vergleichssubstanzen	64

		Seite
2.5.1.	Bicyclo(3.3.0)oct-1-en	64
2.5.2.	Tricyclo(3.2.1.$0^{2.8}$)oct-3-en	65
2.5.3.	Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ylmethyläther	66
2.5.4.	Cyclopent-2-en-1-ylmethyläther	67
2.5.5.	1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4)	67
2.5.6.	4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ylmethyläther	68
2.5.7.	4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-yläthyläther	69
2.5.8.	2,2-Dimethylcyclohexylmethyläther	70
2.6.	Geräte	71
3.	Literaturverzeichnis	74

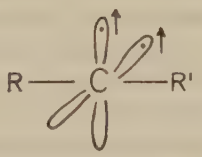
1. Allgemeiner und theoretischer Teil

1.1. Einleitung

Das Bemühen um die Aufklärung des Ablaufes organisch-chemischer Reaktionen führte zu der Entdeckung verschiedener, z.T. sehr kurzlebiger Zwischenstufen. Neben den Radikalen, den positiv geladenen Carboniumionen und den negativ geladenen Carbanionen bilden die Carbene eine weitere Gruppe. Hierbei handelt es sich um neutrale Kohlenstoffatome, die nur zwei Bindungen betätigen und darüber hinaus zwei nicht bindende Elektronen aufweisen, also ein Elektronensextett besitzen. Die beiden nicht bindenden Elektronen können sowohl gepaart (Singulett-Zustand) als auch ungepaart mit parallelem Spin (Triplett-Zustand) auftreten. Untersuchungen über Energieinhalt und Elektronenzustand der Carbene führten zu der Annahme eines Singulett-Carbens, bei dem die beiden Bindungen des C-Atoms gewinkelt sind und eines energieärmeren Triplett-Carbens mit linearen Bindungen, dessen Elektronenkonfiguration der des Diradikals entspricht.



Singulett-Carben
sp^2 - Hybrid



Triplett-Carben
sp - Hybrid

Zum ersten Mal wurde das Auftreten einer Zwischenstufe mit einem Sextett am Kohlenstoff von Staudinger[1] bei der Zersetzung von Diazomethan formuliert.

$$CH_2N_2 \longrightarrow :CH_2 + N_2$$

Allerdings wurden erst in neuerer Zeit umfassendere Untersuchungen über das intermediär auftretende "Methylen" und weitere analoge Carbene vorgenommen. Durch Anwendung der Paneth'schen Spiegeltechnik konnte eine Unterscheidung der Carbene von den Radikalen getroffen werden[2]. Das Methylen konnte spektroskopisch nachgewiesen werden[3].
Die Lebensdauer des Difluorcarbens wurde sowohl in der Gasphase[4] als auch in ätherischer Lösung[5] bestimmt und beträgt etwa 10^{-2} bis 10^{-3} Sekunden.
Untersuchungen über die Reaktivität des energieärmeren Triplett-Carbens wurden von Kopecky angestellt[6].

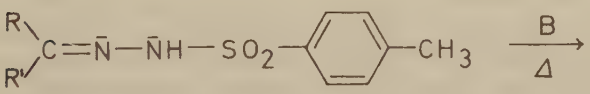
Die sehr kurzlebigen Carbene liefern bestimmte charakteristische Reaktionsprodukte. Die als typisch geltende Einschiebungsreaktion freier Carbene in eine nicht aktivierte C-H - Bindung wurde zum ersten Mal von Meerwein beobachtet[7].
Eine Zusammenfassung der Kenntnisse über die Carbene findet man in einer Monographie von W. Kirmse[8].

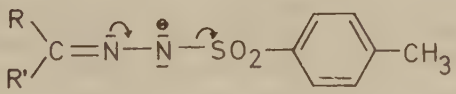
In der vorliegenden Arbeit sollte die Reihe der alicyclischen Alkyl- und Alkenylcarbene fortgesetzt werden. Es wurden Untersuchungen am cis-Bicyclo(3.3.0)octan-System und am gem-Dimethylcyclohexan-System vorgenommen.

1.2. Bildung von Carbenen

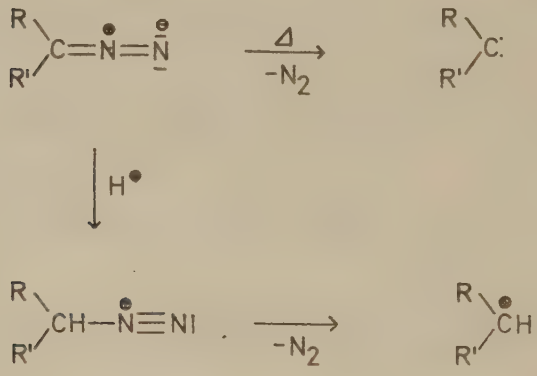
1.2.1. Carbene aus Diazoverbindungen

Auf die Bildung von Methylen bei der pyrolytischen oder photolytischen Zersetzung von Diazomethan wurde bereits hingewiesen[1)]. In analoger Weise lassen sich auch aus anderen Diazoverbindungen durch Stickstoffabspaltung Carbene erzeugen. Die Diazoverbindungen werden häufig durch alkalische Spaltung von Nitrosoalkylharnstoffen hergestellt. Viele der zu erwartenden Diazoverbindungen erweisen sich jedoch als zu instabil und zerfallen sofort unter Stickstoffabspaltung oder stabilisieren sich durch intra-, bzw. intermolekulare Reaktionen. Da die Diazoverbindungen zur Carbenerzeugung zersetzt werden müssen, genügt es meist, sie intermediär zu bilden. Eine häufig angewandte Methode ist die alkalisch-thermische Spaltung von Tosylhydrazonen[9 - 11)], die zuerst von Bamford und Stevens beschrieben wurde[12)].
Durch starke Basen wie z.B. Natriummethylat wird dem Tosylhydrazon ein Proton entzogen, und es entsteht ein Anion, das in die entsprechende Diazoverbindung und das Sulfination zerfällt.





In einigen Fällen konnte das intermediäre Auftreten der Diazoverbindung an einer vorübergehenden Färbung der Reaktionsmischung erkannt werden. Unter den Bedingungen der Reaktion (erhöhte Temperatur) zerfällt die Diazoverbindung jedoch sofort weiter. In protonenfreiem Medium entstehen dabei unter Stickstoffentwicklung Carbene. Bei Anwesenheit von Protonen entsteht aus der Diazoverbindung ein Diazoniumion, das sich unter Stickstoffabspaltung in ein Carboniumion umwandelt[9].

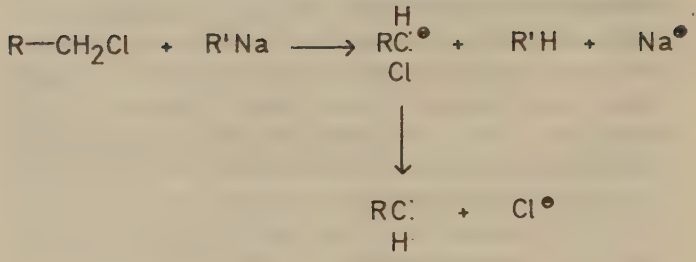


Das Carboniumion stabilisiert sich durch Protonenabspaltung vom β-C-Atom zum Olefin, durch Anlagerung eines Alkoholations zum Äther oder durch Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes[10]. Um die Carbenreaktionen zu untersuchen, muß man also sorgfältig auf Protonenfreiheit achten. Man arbeitet deshalb meist in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) als Lösungsmittel und sorgt dafür, daß der aus Methylat entstandene Methylalkohol sofort durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

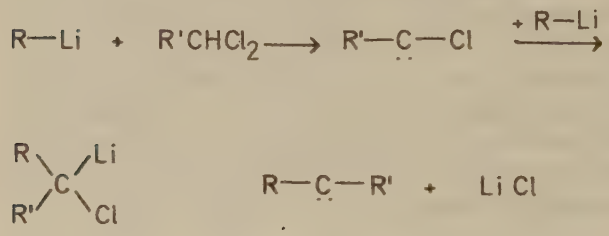
In der Reihe der alicyclischen Kohlenwasserstoffe konnten die entsprechenden Diazoverbindungen in einigen Fällen gefaßt werden. So hat Jones bei der Zersetzung von Nitrosocyclopropylharnstoff mit Lithiumäthylat bei -5 bis 0°C eine Orangefärbung der Lösung beobachtet, die er dem Diazocyclopropan zuschreibt[13]. Diazocyclobutan wurde von Applequist bei -50°C hergestellt und zeigte sich durch Rotfärbung der Lösung an [14]. Heyns erhielt Diazocyclohexan durch die Oxydation des Cyclohexanonhydrazons mit Silberoxid bei -15°C[15]. Diazoverbindungen des Cyclopentans, Cycloheptans und Cyclooctans wurden von Friedman und Shechter als Zwischenstufen bei den entsprechenden Tosylhydrazonzersetzungen beschrieben[16].
In allen Fällen erwiesen sich die alicyclischen Diazoverbindungen als sehr instabil. Es wurde deshalb auch nicht versucht, die Diazoverbindungen des Bicyclo-(3.3.0)octans oder des Dimethylcyclohexans herzustellen, um sie dann zu zersetzen. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Carbenerzeugung die Tosylhydrazone alkalisch-thermisch oder die Tosylhydrazon-Metallsalze thermisch bzw. photolytisch zersetzt.

1.2.2. Weitere Carbenbildungsreaktionen

Es sei nur ganz kurz auf weitere Bildungsweisen von Carbenen hingewiesen[17]. Neben der thermischen Zersetzung von Diazoverbindungen, Ketenen, Olefinen oder Yliden treten Carbene auch bei Eliminierungsreaktionen auf. Bei der Behandlung von primären Alkylchloriden mit Natrium, Kalium oder Natriumalkylen wird Chlorwasserstoff eliminiert[18].



Die Umsetzung von Dihalogeniden mit Lithiumalkylen führt in zwei Stufen zu Dialkylcarbenen[19].

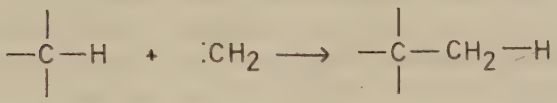


1.3. Reaktionen der Carbene

1.3.1. Intermolekulare Reaktionen

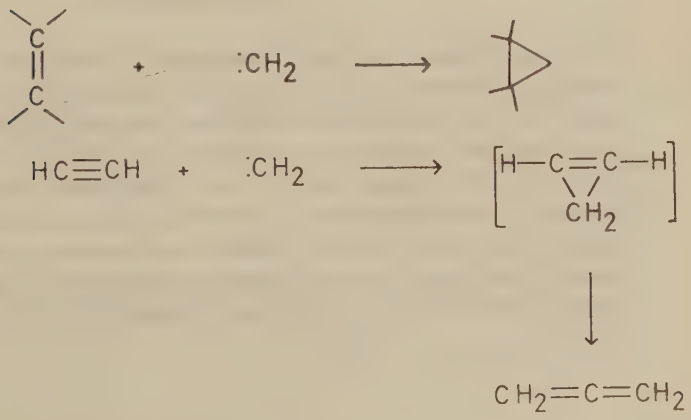
Die kurzlebigen Carbene treten nur als Zwischenstufen bei organisch-chemischen Reaktionen auf. Sie stabilisieren sich sofort durch Einschiebungsreaktionen, Additionsreaktionen oder intramolekulare Reaktionen. Zersetzt man Diazomethan mit Licht in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, so schiebt sich das Methylen in

die C-H - Bindungen der Kohlenwasserstoffe ein. Man spricht deshalb von einer "Alkylierung" am C-Atom.



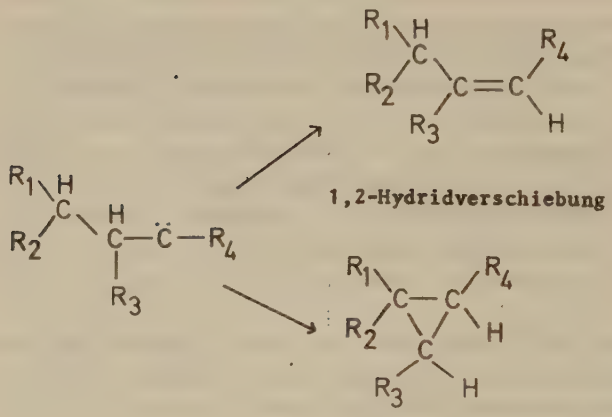
Die Einschiebung in die verschiedenen C-H - Bindungen erfolgt nahezu statistisch, jedoch beobachtete man kleine Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bei primären, sekundären und tertiären H-Atomen, die im Verhältnis 1 : 1,2 : 1,5 angegriffen wurden. Hierbei zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu Radikalreaktionen wie z.B. der Chlorierung[2]. Einschiebungsreaktionen in C-Halogen - Bindungen und in begrenztem Maße auch in C-O-, C-S- und C-N- Bindungen wurden ebenfalls beobachtet[17].

Eine zweite Möglichkeit der Stabilisierung von Carbenen finden wir bei den Additionen an Olefine, Aromaten oder Acetylene. Dabei entstehen Cyclopropanringe, die z.T. umgelagert werden.



1.3.2. Intramolekulare Reaktionen

Längerkettige oder verzweigte Alkylcarbene, sowie alicyclische Carbene führen fast ausschließlich zu intramolekularen Stabilisierungsprodukten. Die wichtigsten Reaktionen sind dabei die 1,2-Hydridverschiebung zu Olefinen und die 1,3-Einschiebung zu Cyclopropanen.

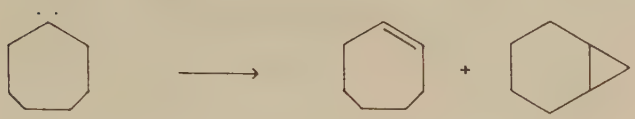


1,2-Hydridverschiebung

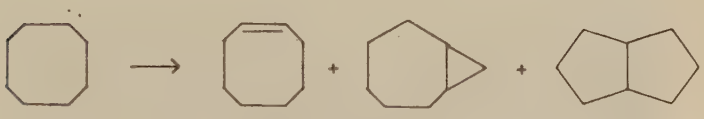
1,3-Einschiebung

Closs hat gezeigt, daß mit zunehmender Verzweigung des Kohlenstoffgerüstes die Bildung von Cyclopropanen zunimmt[20]. Bei unverzweigten Systemen ist die Hydridverschiebung zum Olefin stark bevorzugt. So liefert n-Propylcarben 95,5 % Buten und nur 4,5 % Methylcyclopropan, während i-Propylcarben 61 % 2-Methylpropen neben 39 % Methylcyclopropan bildet. Friedman und Shechter untersuchten das Verhalten von Carbenacycloheptan und Carbenacyclooctan[16]. Im ersten Fall treten die Reaktions-

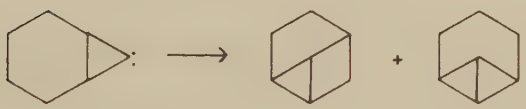
produkte der 1,2- und 1,3-Hydridverschiebung auf:



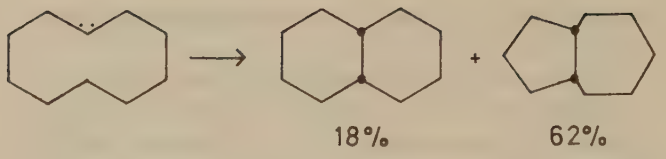
Das Carbenacyclooctan zeigte daneben in erheblichem Maße transannulare 1,5-Einschiebung.



Moore beschreibt eine 1,4-Einschiebung[21]:



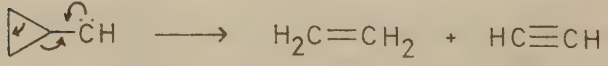
Friedman und Shechter haben eine 1,6-Einschiebung beobachtet[16]:



Bei allen diesen mittleren Ringen bedingt die Konformation eine Annäherung der transannularen Wasserstoffatome, die eine Einschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms durch den Ring hindurch ermöglicht.

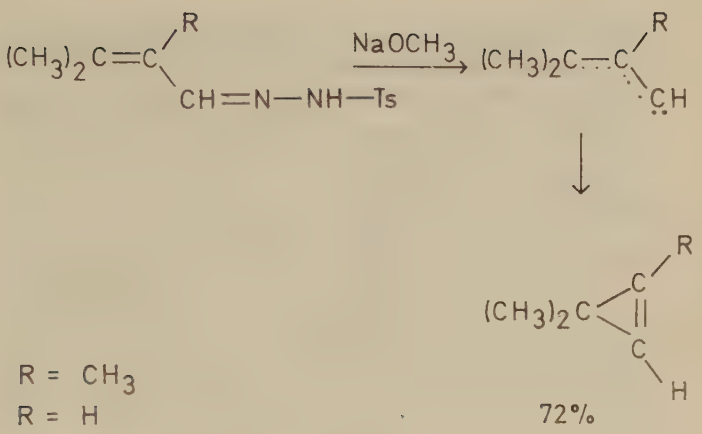
Umlagerungen

Ist aus strukturellen Gründen eine 1,2-Wasserstoffverschiebung unmöglich, so tritt neben der Cyclopropanbildung eine Umbildung des Kohlenstoffgerüstes ein. sek-Butylcarben ergibt 83 % Olefine und 17 % Cyclopropane, während t-Butylcarben neben 92 % 1,1-Dimethylcyclopropan 8 % Olefine (2-Methyl-2-buten und 2-Methyl-1-buten) liefert[20]. Cyclopropylcarben schließlich zerfällt durch Skelettumlagerung in Äthylen und Acetylen[22]:

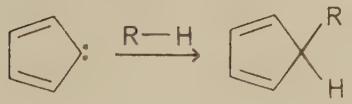


Alkenylcarbene

Eine Doppelbindung in Allylstellung zum Carben-Kohlenstoffatom führt zur Bildung eines Cyclopropenringes. Eine 1,2-Hydridverschiebung zum Allen findet nicht statt[23].



Carbenacyclopentadien liefert keine intramolekularen Stabilisierungsprodukte. Das der obigen Reaktion analog gebildete "Bicyclo(2.1.0)pentadien-(1,4)" wäre eine sehr energiereiche, gespannte Verbindung. Es tritt statt dessen Reaktion mit dem Lösungsmittel ein[24].



Konformation

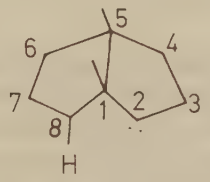
Das Carben-Kohlenstoffatom reagiert bevorzugt mit Wasserstoffatomen, die ihm räumlich benachbart sind und eine günstige Konformation einnehmen. Ergebnisse sterischer Untersuchungen lassen für die γ-Einschiebung einen Übergangszustand mit ebener Anordnung des Carben-Kohlenstoffs und der C-H - Bindung vermuten. Die bevorzugte Bildung eines Cyclopropanringes bei dem Cyclo-

pentylcarben im Gegensatz zum Cyclohexylcarben führt zu der Annahme, daß im Übergangszustand der Einschiebung das Carben-Kohlenstoffatom und das angegriffene Wasserstoffatom eine ekliptische Konformation einnehmen[25].

1.4. Carbene des cis-Bicyclo(3.3.0)octan-Systems

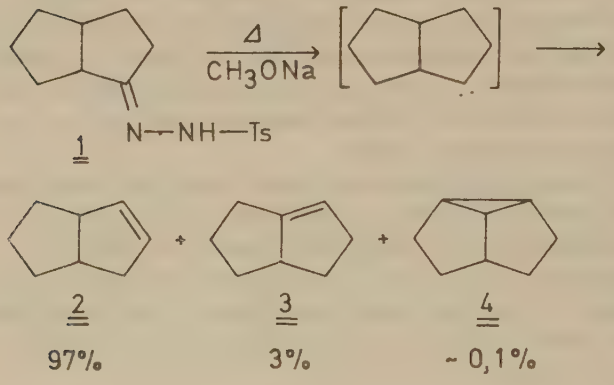
1.4.1. 2-Carbenabicyclo(3.3.0)octan

Die Reihe der Untersuchungen über das Verhalten des Carben-Kohlenstoffatoms in alicyclischen Verbindungen wurde mit dem cis-Bicyclo(3.3.0)octan begonnen. Durch alkalisch-thermische Zersetzung des entsprechenden Tosylhydrazons wurde in 2-Stellung ein Carben-Kohlenstoffatom erzeugt. Für die intramolekulare Stabilisierung der Carbenzwischenstufe war neben der häufig beobachteten 1,2-Hydridverschiebung, die zum Olefin führt, auch eine 1,3-Einschiebung unter Bildung eines Cyclopropanringes denkbar.
Für eine 1,2-Hydridverschiebung bieten sich die Wasserstoffatome in Stellung 1 und 3 an, während für die 1,3-Einschiebung aus sterischen Gründen, wie auf S. 11 dargelegt, nur die C-H - Bindung in 8-Stellung in Frage kommt. Wie man am Modell sehen kann, liegen der Carben-Kohlenstoff und die C-H - Bindung in 8-Stellung in einer Ebene.

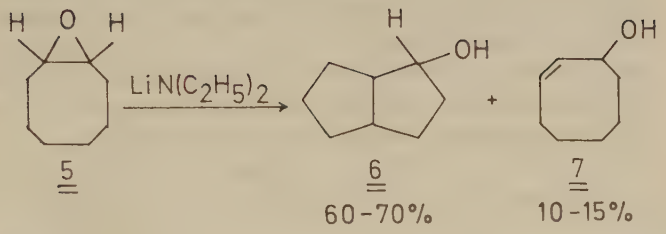


Die Stabilisierung des Carbenacyclopentans und des Carbenacyclohexans wurde von Friedman und Shechter[16] sowie von De Puy und Froemsdorf[10] untersucht. Sie fanden bei der alkalisch-thermischen Zersetzung der Tosylhydrazone des Cyclopentanons und des Cyclohexanons ausschließlich Cyclopenten und Cyclohexen. Es wurde weder eine transannulare Einschiebung beobachtet, wie bei den sieben- und mehrgliedrigen alicyclischen Carbenen, noch eine Ringöffnung.

Die Stabilisierung des 2-Carbenabicyclo(3.3.0)octans ergab neben den in analoger Weise gebildeten Olefinen in geringem Maße das Cyclopropanprodukt.
Die alkalisch-thermische Zersetzung des 2-Bicyclo-(3.3.0)octanontosylhydrazons (1) erbrachte rund 97 % Bicyclo(3.3.0)oct-2-en (2), 3 % Bicyclo(3.3.0)oct-1-en (3) neben etwa 0,1 % Tricyclo(3.2.1.$0^{2,8}$)octan (4).

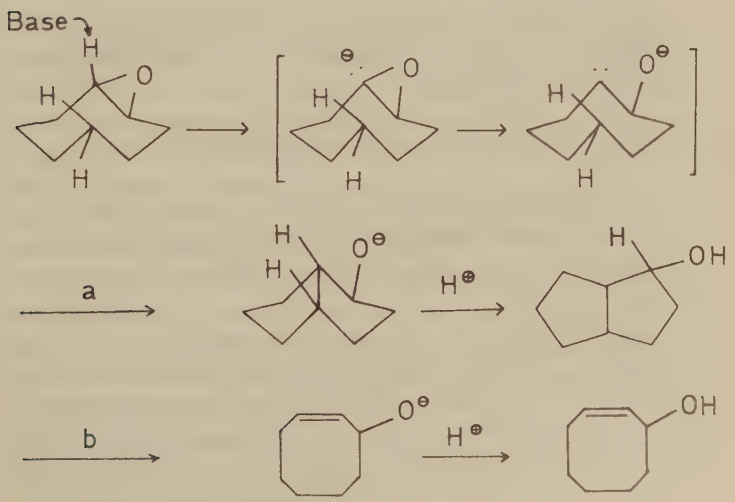


Die Hydrierung der Reaktionsprodukte mit Pt/H_2 in Pentan lieferte ausschließlich Bicyclo(3.3.0)octan. Wie später gezeigt wird, entsteht bei dieser Hydrierungsmethode aus Tricyclo(3.2.1.$0^{2,8}$)octan teilweise Bicyclo(3.3.0)octan unter Aufspaltung des Cyclopropanringes. Bei dem geringen Anteil an tricyclischem Reaktionsprodukt konnte ein möglicher Rest an erhalten gebliebenem Cyclopropanprodukt im Gaschromatogramm nicht mehr nachgewiesen werden.
Zur Darstellung des Bicyclo(3.3.0)octan-2-ons (10) wurde eine Methode verwendet, deren Reaktionsmechanismus über eine Carbenzwischenstufe formuliert wurde[26]. Die Umsetzung von Epoxycyclooctan (5) mit einer starken Base, wie z.B. Lithiumdiäthylamid ergibt Bicyclo(3.3.0)octan-2-ol (6) neben etwas 2-Cyclooctenol (7).



5 ≙ 6 ≙ 60-70% 7 ≙ 10-15%

Cope konnte mit Hilfe deuterierter Verbindungen zeigen, daß bei dieser Reaktion eine α-Eliminierung erfolgt und eine Carbenzwischenstufe durchlaufen wird. Die Base löst ein Proton von dem Epoxydring ab, dieser wird dabei geöffnet, und aus dem Carbanion entsteht das Carben mit der negativen Ladung am Sauerstoff. Das Carben stabilisiert sich - in gleicher Weise wie beim Carbenacyclooctan[16] - durch transannulare 1,5-Einschiebung in eine C-H - Bindung (Weg a).
Der mögliche Angriff der Base an einem ε-H-Atom unter Ausbildung eines Carbanions wurde durch die Deuteriumversuche fast vollständig ausgeschlossen.



Die Entstehung des ungesättigten Alkohols kann man durch eine 1,2-Hydridverschiebung der Carbenzwischenstufe erklären (Weg b).
Der Alkohol (9) wurde in der üblichen Weise mit Chromtrioxid in Eisessig zum Keton (10) oxydiert und dieses mit Tosylhydrazin zum Tosylhydrazon umgesetzt.

1.4.2. 2-Carbenabicyclo(3.3.0)oct-3-en

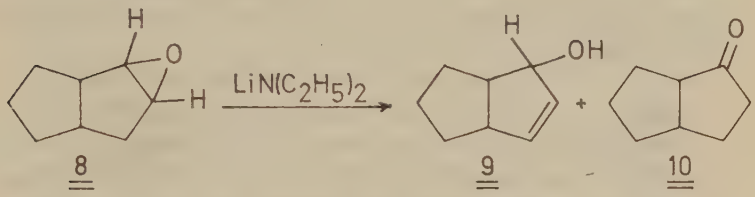
Nach den Untersuchungen am 2-Carbenabicyclooctan verdient das entsprechende cyclische Alkenylcarben besonderes Interesse. Während bei dem gesättigten cyclischen Carben die Stabilisierung fast ausschließlich zu dem zu erwartenden Olefin durch 1,2-Hydridverschiebung führte, müßte hier die Bildung des Tricyclus bevorzugt sein. Durch die Einführung einer Doppelbindung in β-Stellung zum Carben-Kohlenstoffatom kann eine 1,2-Hydridverschiebung nur noch vom C-Atom 1 erfolgen. Dadurch würde Bicyclo(3.3.0)octadien-(1,3) gebildet, eine Verbindung, die bisher noch nicht gefunden werden konnte. Die vergeblichen Versuche, Pentalen darzustellen und die Schwierigkeiten bei der Dihydropentalensynthese deuten auf den instabilen Charakter dieser Verbindungen hin[27].

Das Carbenabicycloocten wurde ebenfalls durch eine alkalisch-thermische Zersetzung des entsprechenden Tosylhydrazons gebildet.

1.4.2.1. Darstellung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ons

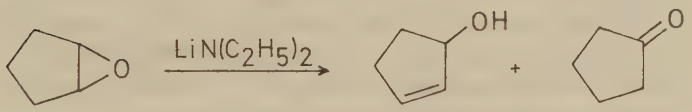
Zur Darstellung des Tosylhydrazons mußte zuerst das zugrundeliegende Keton synthetisiert werden. Eine von Parham[28] beschriebene Methode geht vom Cycloheptanon aus.
In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst in Anlehnung an Cope[26,29] das 2,3-Epoxybicyclo(3.3.0)octan mit Lithiumdiäthylamid umgesetzt. Dabei wurden Bicyclo-

(3.3.0)oct-3-en-2-ol (9) und Bicyclo(3.3.0)octan-2-on (10) im Verhältnis 8:1 gebildet. Die Gesamtausbeute lag bei 33 %.



8 9 10

Zur Erklärung des Reaktionsablaufes können neben den Arbeiten von Cope auch die Untersuchungen von Crandall und Chang[30] dienen. Letztere fanden bei der Zersetzung des Epoxycyclopentans mit Lithiumdiäthylamid, Cyclopent-2-en-1-ol und Cyclopentanon im Verhältnis 7:2.

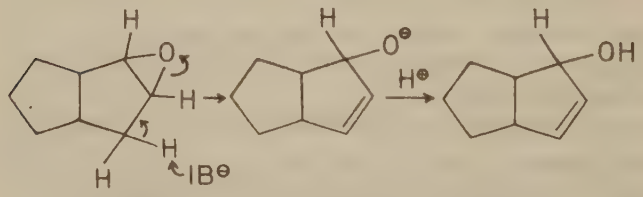


Ein überwiegendes Auftreten des ungesättigten Alkohols wurde ebenso bei der Zersetzung des Epoxycyclohexans, sowie bei der Verwendung von acyclischen Epoxyden oder Epoxyden von Ringen mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen gefunden. Bei der Zersetzung der Epoxyde des Cycloheptans, -octans, -nonans und -decans dagegen war das Verhältnis der Produkte zugunsten der gesättigten Ketone verschoben (vgl. S. 15).

Für die unterschiedliche Reaktionsweise der verschiedenen Epoxyde ist es entscheidend, ob die Zersetzung durch eine α- oder eine β-Eliminierung eingeleitet wird. Crandall und Chang führen diese Frage auf sterische Gründe zurück:

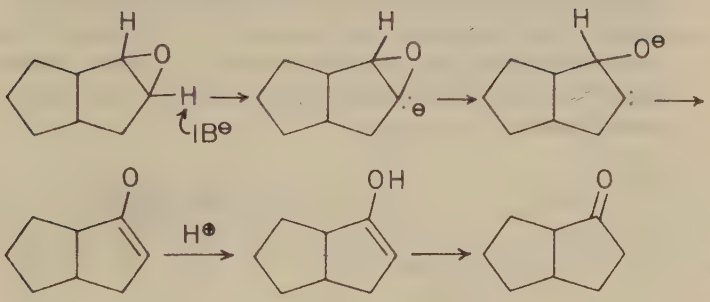
Moleküle, die hauptsächlich oder ausschließlich in einer Konformation vorliegen, bei der eine der C-O -

Bindungen des Epoxydringes und das Proton des benachbarten C-Atoms in coplanarer trans-Anordnung vorliegen, unterliegen der β-Eliminierung.
Diese Bedingung ist für die acyclischen Epoxyde sowie für Epoxyde der fünf-, sechs- und mehr als zehngliedrigen Ringe erfüllt.
Für die Epoxyde der mittleren Ringe ist eine solche Anordnung nur schwer oder überhaupt nicht möglich. Dem hier durch α-Eliminierung gebildeten Carben kommt außerdem eine transannulare C-H - Bindung in einer möglichen Konformation so nahe, daß eine Einschiebung durch den Ring hindurch wahrscheinlich wird, es treten 1,3- und 1,5-Einschiebungen zu Drei- und Fünfringen auf (vgl. S. 9).
Bei dem Epoxycycloheptan beispielsweise sind viele Konformationen möglich, wie man am Modell sehen kann, aber nur wenige erfüllen die Bedingungen zur β-Eliminierung. Es tritt daher hier neben dem Allylalkohol das Einschiebungsprodukt auf. Bei dem Epoxycyclooctan schließlich tritt nur eine starre Konformation auf, die keine β-Eliminierung gestattet. Der geringe Anteil an gebildetem Allylalkohol ist offenbar auf eine 1,2-Hydridverschiebung der Carbenzwischenstufe zurückzuführen.
Für den Reaktionsablauf der Umsetzung des 2,3-Epoxybicyclo(3.3.0)octans mit Lithiumdiäthylamid ergibt sich daraus folgendes:
Das Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ol wird durch β-Eliminierung gebildet.

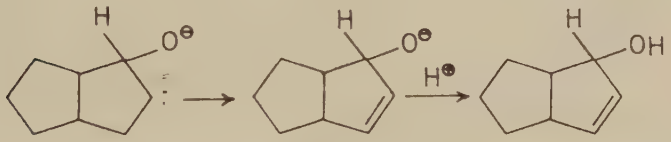


Das Auftreten des gesättigten Ketons kann nur durch eine α -Eliminierung mit anschließender 1,2-Hydridverschie-

bung erklärt werden.



Die Bildung des Allylalkohols wäre ebenfalls über die α-Eliminierung und eine nachfolgende 1,2-Hydridverschiebung denkbar.

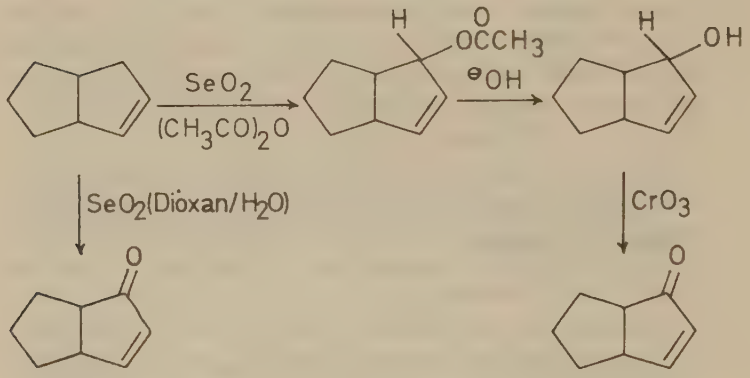


Die Frage nach der vorwiegenden α- oder β-Eliminierung könnte wie bei Cope[29] durch Deuteriummarkierung beantwortet werden.

Das Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ol (9) kann in einfacher Weise mit Chromtrioxid in Eisessig zum Keton (12) oxydiert werden. Da aber die Zersetzung des Epoxyds oft unvollständig war und außerdem stets ein beträchtlicher Anteil an gesättigtem Keton entstand, das unerwünscht war, zudem die Trennung des Bicyclooctenols und des Bicyclooctanons sowie auch der beiden Ketone Schwierigkeiten bereitete, wurde nach einem anderen Verfahren gesucht.

Die Bromierung des Bicyclooctens mit N-Bromsuccinimid und anschließende Verseifung des 2-Brombicyclooctens blieb erfolglos.

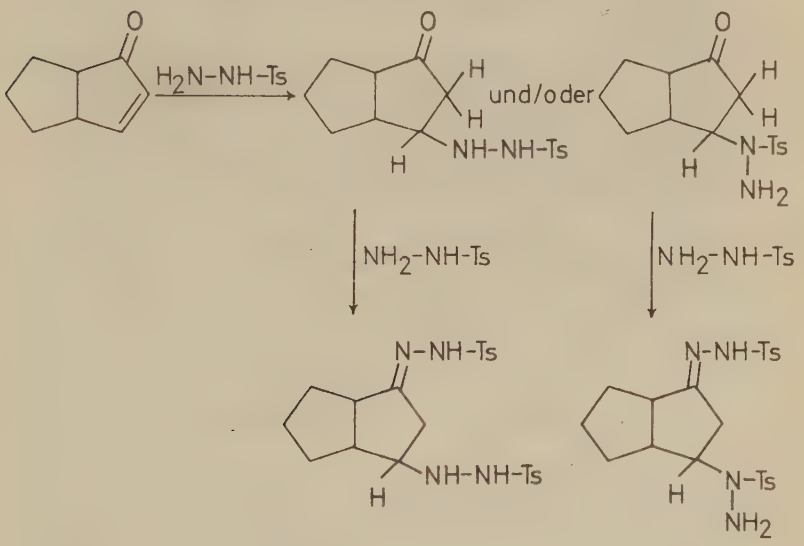
Als brauchbarer Weg wurde schließlich die Oxydation des Bicyclooctens mit Selendioxid gefunden. Obwohl diese Methode nur zu geringen Ausbeuten führte (7-12% des Ketons bezogen auf den Kohlenwasserstoff), wurde sie doch wegen ihrer einfachen und schnellen Durchführbarkeit ausschließlich verwendet.



1.4.2.2. Umsetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ons mit Tosylhydrazin

Die Umsetzung des Bicyclooctenons mit Tosylhydrazin in neutraler, alkalischer oder schwach saurer Lösung führte zu einer Verbindung, deren Analyse nicht der Zusammensetzung des Bicyclooctenontosylhydrazons entsprach. Das Infrarotspektrum dieser Verbindung zeigte nicht nur die für Tosylhydrazone charakteristische N-H-Schwingungsbande bei 3150 cm^{-1}, sondern darüber hinaus eine weitere kleine Bande bei 3200 cm^{-1}. Diese deutet darauf hin, daß neben der NH-Gruppe des Tosylhydrazons noch weitere NH- oder NH_2-Gruppen im Molekül vorhanden sein müssen. Das NMR-Spektrum zeigte keine Signale im Bereich der olefinischen Protonen.

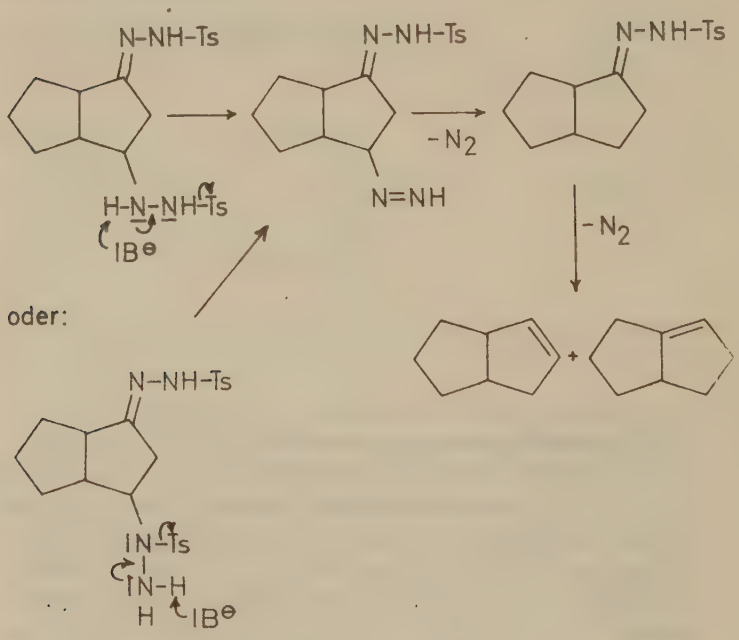
Zusammen mit dem Analysenergebnis läßt sich auf folgende Verbindung schließen, die durch Michael-Addition an die Doppelbindung und anschließende Tosylhydrazonbildung entstanden ist:



Die alkalisch-thermische Zersetzung dieser Verbindung mit Natriummethylat in Diglyme führte zu 83 % Bicyclooct-2-en (2), 2 % Bicyclooct-1-en (3) und überraschenderweise zu 15 % Bicyclooct-3-en-2-ylmethyläther (16). Die Entstehung des Äthers (16) kann nicht durch die Zersetzung der Tosylhydrazin-Additionsverbindung erklärt werden.

Trotz Umkristallisierens der Additionsverbindung aus Methanol zeigte das Dünnschichtchromatogramm, daß drei verschiedene Verbindungen vorlagen. Wie Vergleiche zeigten, war der Hauptanteil der Additionsverbindung zuzuordnen. Die erste Verunreinigung konnte als Bicyclooctenontosylhydrazon und die zweite als Tosylhydrazin

identifiziert werden.
Eine äquimolare Mischung von Bicyclooctenontosylhydrazon und Tosylhydrazin würde zu einem etwa gleichen Analysenergebnis wie dem der Additionsverbindung führen. Der zu hoch gefundene Stickstoffanteil deutet u.U. auf eine stärkere Beteiligung des Tosylhydrazins an der Mischung hin.
Die Reaktion des Bicyclooctenontosylhydrazons mit Natriummethylat führt zu dem Bicyclooctenylmethyläther, wie später noch gezeigt wird.
Für die Bildung der Kohlenwasserstoffe kann folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden[31]:

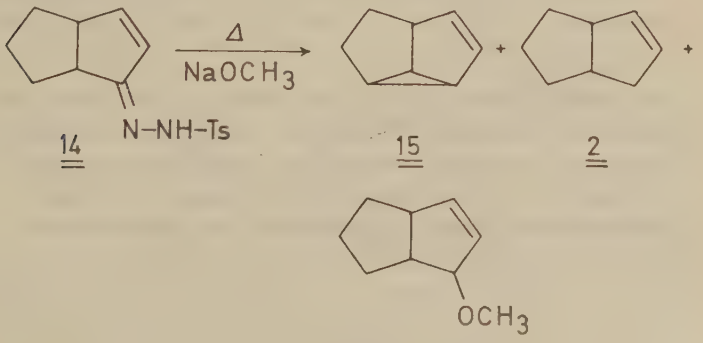


Die Darstellung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons (14) machte anfangs große Schwierigkeiten. Die herkömmlichen Darstellungsmethoden versagten. Die Um-

setzungen des Ketons mit Tosylhydrazin in Methanol, Methanol mit 10 % Pyridin oder Äthanol mit 5 % Eisessig führten zu der auf S. 21 beschriebenen Additionsverbindung (13).
Die Verwendung von Methanol oder Äthanol mit 5-10 % wässriger 2n HCl oder von Eisessig als Reaktionsmedium führte schließlich zu einer Verbindung, deren Analyse, IR- und NMR-Spektrum die Bildung des Bicyclooctenontosylhydrazons anzeigten. In allen Fällen führte der Zusatz von Wasser zum Ausfällen des Tosylhydrazons ausschließlich zu öligen Produkten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten[32]. Die gleiche Beobachtung bei einem ungesättigten Keton machte Jones, der das Tosylhydrazon des Diphenylcyclopropenons darstellte[33]. Die besten Ergebnisse wurden daher bei völlig wasserfreiem Arbeiten erzielt, indem als Reaktionsmedium Methanol unter Zusatz von methanolischer Salzsäure verwendet wurde.

1.4.2.3. Alkalisch-thermische Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons

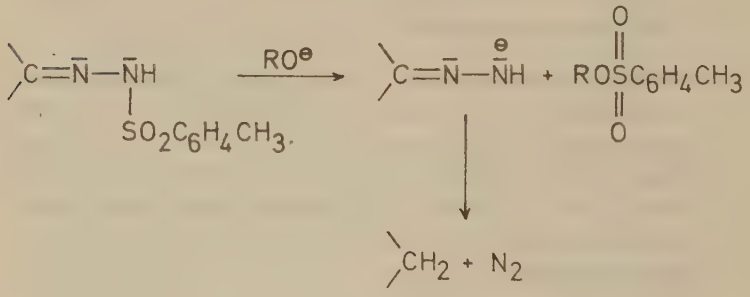
Die alkalisch-thermische Zersetzung des Bicyclooctenontosylhydrazons (14) mit Natriummethylat in Diglyme führte zu Bicyclo(3.3.0)oct-2-en (2), Tricyclo(3.2.1.$0^{2,8}$)oct-3-en (15) und zu endo- und exo-Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ylmethyläther (16a und 16b). Daneben wurde stets etwas Toluol gefunden, das durch Zersetzung des Tosylrestes entstanden ist.



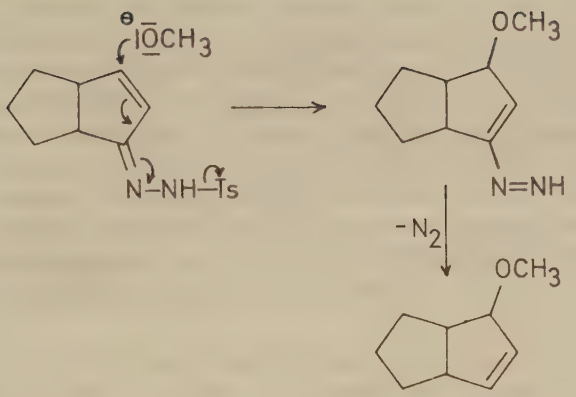
14 → 15 + 2

endo- 16a exo- 16b

Der Tricyclus (15) kann als einziges Produkt als Folge der Stabilisierung des intermediär gebildeten 2-Carbenabicyclo(3.3.0)oct-3-ens durch γ-C-H-Einschiebung angesehen werden. Das weitere mögliche Stabilisierungsprodukt 1,3-Bicyclooctadien wurde bei der thermischen Zersetzung nicht gebildet oder blieb unter den Reaktionsbedingungen nicht erhalten. Das Gaschromatogramm wies im Bereich der Kohlenwasserstoffe keinen entsprechenden weiteren Peak auf, der nach der Hydrierung in dem des Bicyclooctans enthalten sein müßte. Die Entstehung von 2 kann nur schwer erklärt werden. Unter Umständen war das Tosylhydrazon noch mit der auf S. 21 beschriebenen Additionsverbindung (13) verunreinigt, deren Zersetzung nach dem dort aufgezeichneten Mechanismus 2 ergeben würde. De Puy und Froemsdorf versuchen eine Erklärung durch einen Wolff-Kishner-Reduktionsmechanismus zu geben[10].



Den weitaus größten Anteil der Zersetzungsprodukte stellten jedoch stets die Äther (16a, 16b). Für ihre Entstehung kann ein Angriff des Methylations an der Doppelbindung des Bicyclooctenontosylhydrazons unter gleichzeitiger Abspaltung des Tosylrestes und nachfolgender Stickstoffabspaltung angenommen werden[31]:

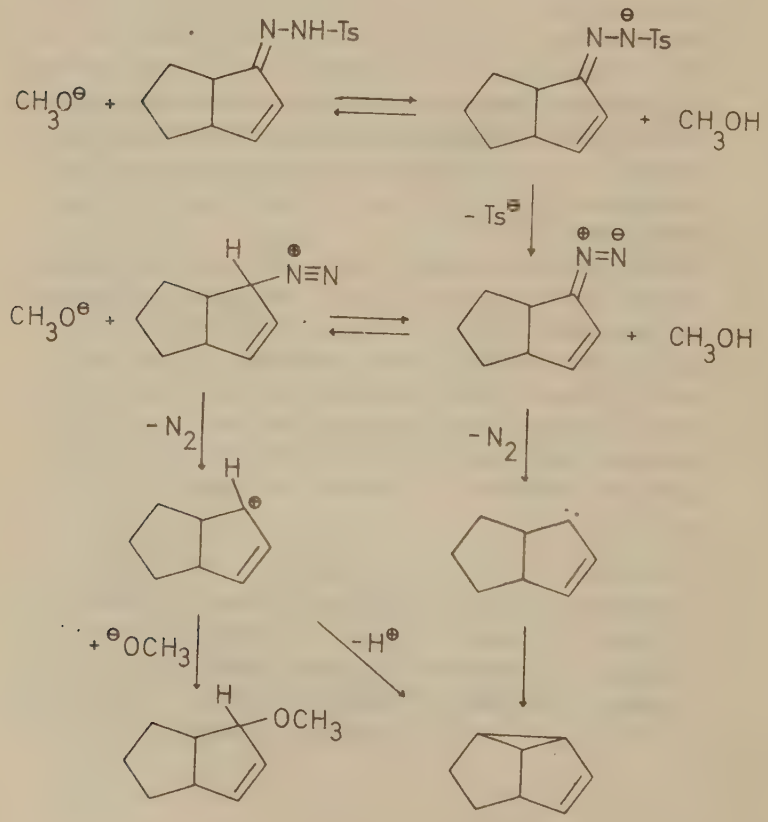


Für diesen Mechanismus spricht die weitgehend aprotische Zersetzungsreaktion, die nicht in der Lage sein sollte, wie bei Anwesenheit von Protonenspendern ein Carboniumion zu bilden, das mit dem Methylation zum Äther reagiert[10].

Dagegen spricht, daß bei leicht variierter Reaktionsführung der Anteil der Äther an den Zersetzungsprodukten schwankte. Wurde das Tosylhydrazon - in Diglyme gelöst, bzw. aufgeschlämmt - langsamer zu der siedenden Natriummethylat/Diglyme-Aufschlämmung gegeben und wurde außerdem darauf geachtet, daß die Temperatur so hoch war, daß ständig Diglyme überdestillierte, um gebildetes Methanol mitzunehmen, so sank die Ausbeute an Äther etwas.

Versuch			endo-	exo-
a	1,5%	<0,1%	44%	54,5%
b	1,3%	1,7%	37%	60%
c	2,5%	10,5%	32%	55%

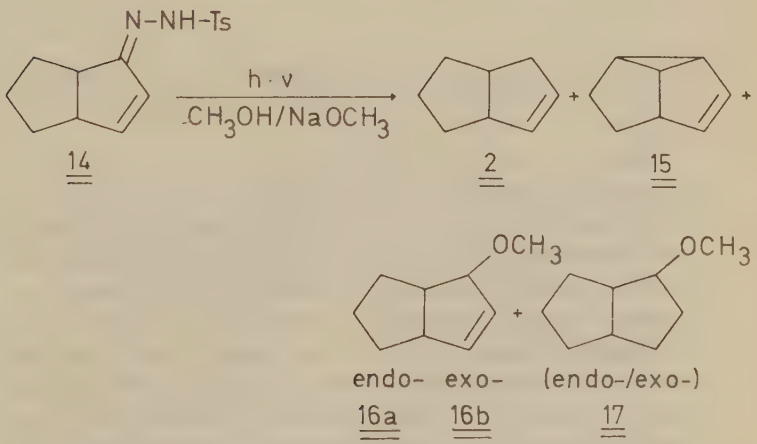
Shapiro hat die Zersetzung von Camphertosylhydrazon unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben untersucht[34]. Er fand dabei neben dem γ-Einschiebungsprodukt Tricyclen ein für Carboniumionen typisches Umlagerungsprodukt, das Camphen. Er formuliert die Bildung des Carboniumions durch Protonierung der intermediären Diazoverbindung, wobei das Proton entweder von dem bei der Reaktion gebildeten Methanol oder von weiterem Tosylhydrazon stammt. Auf das hier untersuchte System übertragen, kommt man zu folgendem Mechanismus:



Offenbar reagiert die intermediäre Diazoverbindung schneller mit dem entstandenen Methanol als dieses durch Destillation aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann. Das dadurch gebildete Carboniumion reagiert hier mit dem überschüssigen Methylat zum Äther. Für diese Erklärung sprechen auch spätere Ergebnisse bei ähnlichen cyclischen Alkenylcarbenen.

1.4.2.4. Photolytische Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons

Zum Vergleich wurde das Tosylhydrazon 14 unter Bedingungen zersetzt, die für die Bildung von Carboniumionen typisch sind[35], nämlich Belichtung in Methanol/Methylat.

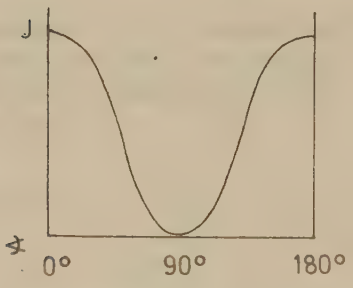


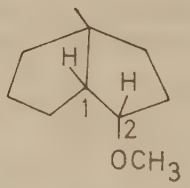
14 2 15

endo- 16a exo- 16b (endo-/exo-) 17

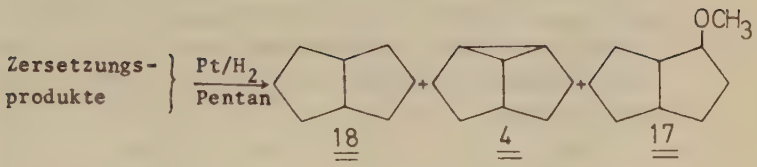
Unerklärlich bleibt die Bildung des gesättigten Äthers (17). Die Reaktionsprodukte aller Zersetzungen wurden gaschromatographisch untersucht und mit Hilfe der Retentionszeiten von Vergleichssubstanzen identifiziert. Die beiden Äther 16a und 16b wurden gaschromatographisch-präparativ abgetrennt. Ihre NMR-Spektren stimmten mit denen der authentischen Vergleichssubstanzen überein.

Die beiden NMR-Spektren dienten außerdem zur stereochemischen Einordnung.
Nach Ausführungen von Chapman und Magnus[36] ist die Größe der Kopplungskonstanten der Protonen an zwei benachbarten C-Atomen von dem Winkel abhängig, den die beiden C-H-Bindungen zueinander bilden. Ist dieser Winkel 0° oder 180°, d.h. die beiden Protonen stehen ekliptisch oder um 180° verdreht auf Lücke, so ist die Kopplungskonstante maximal. Bei allen dazwischenliegenden Winkeln ist sie kleiner, bei 90° minimal, bzw. Null.

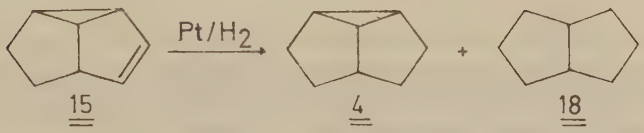




Die NMR-Spektren der beiden stereoisomeren Äther unterscheiden sich durch die Kopplungskonstante der beiden Protonen an den C-Atomen 1 und 2, die im einen Fall 7,5 Hz und im anderen 1,6 Hz beträgt. Wie das Modell zeigt, stehen die beiden C-H-Bindungen bei der endo-Verbindung ekliptisch, d.h. der Winkel ist 0°, während bei der exo-Verbindung ein Winkel größer 100°, kleiner 120° gebildet wird. Die endo-Verbindung muß also eine größere Kopplungskonstante als die exo-Verbindung zeigen. (s.S.67)
Die katalytische Hydrierung der Reaktionsprodukte mit Pt/H_2 in Pentan als Lösungsmittel führte zu Bicyclo-(3.3.0)octan (18), Tricyclo(3.2.1.$0^{2,8}$)octan (4) und 2-Bicyclo(3.3.0)octylmethyläther (17).
Dabei war der Anteil an 18 stets größer und an 4 kleiner als derjenige der entsprechenden ungesättigten Verbindungen nach der Zersetzung.

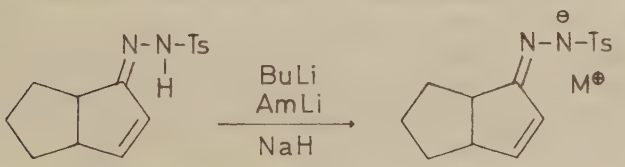


Es konnte gezeigt werden, daß bei der Hydrierung des ungesättigten Tricyclus (15) ein Teil unter Aufspaltung des Cyclopropanringes bis zum Bicyclooctan (18) hydriert wird.

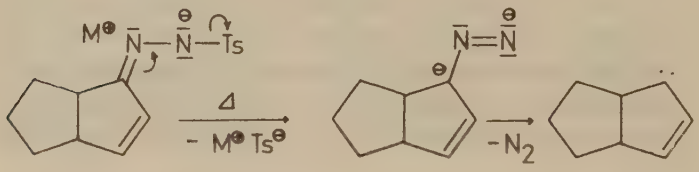


1.4.2.5. Thermische Zersetzung der Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-on-tosylhydrazon-Metallsalze

In dieser Arbeit sollte das Verhalten des 2-Carbenabicyclooctens untersucht werden. Da die übliche Carbenbildungsreaktion über die thermische Zersetzung des Tosylhydrazons in Gegenwart von Natriummethylat überwiegend zu Produkten führte, die keine Carbenzwischenstufe durchlaufen haben, wurde eine andere Methode angewendet, bei der keine Base anwesend war, nämlich die thermische Zersetzung eines Tosylhydrazon-Metallsalzes. Mit Hilfe von Butyllithium, Amyllithium oder Natriumhydrid wurden in Tetrahydrofuran das Lithium-, bzw. Natriumsalz als dunkelbraunrote Lösung gebildet und danach unter Feuchtigkeitsausschluß das Lösungsmittel abdestilliert.



Die trockenen Metallsalze wurden bei Temperaturen bis 200° zersetzt. Unter diesen Bedingungen müßte die intermediär auftretende Diazoverbindung sofort unter Stickstoffabspaltung weiterreagieren und die Carbenzwischenstufe liefern.



Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen war bei allen thermischen Metallsalzzersetzungen außerordentlich niedrig. Daneben wurden stets verschiedene Mengen Toluol gefunden. Bei der Zersetzung der Lithiumsalze trat als Hauptprodukt n-Butylalkohol, bzw. Amylalkohol auf. Trotz sorgfältigen Arbeitens unter möglichst gutem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit konnte der Anteil an Alkohol nur unwesentlich verringert werden.
Die Entstehung des Alkohols ist entweder auf Hydrolyse des Butylchlorids durch Feuchtigkeit bei der Butyllithiumdarstellung oder auf Oxydation des Butyllithiums zum Alkoholat zurückzuführen.

$$CH_3-(CH_2)_2-CH_2-Cl \xrightarrow{H_2O} CH_3-(CH_2)_2-CH_2-OH$$

$$CH_3-(CH_2)_2-\overset{\ominus}{C}H_2\ Li^{\oplus} \xrightarrow{O_2} CH_3-(CH_2)_2-CH_2-O^{\ominus}\ Li^{\oplus}$$

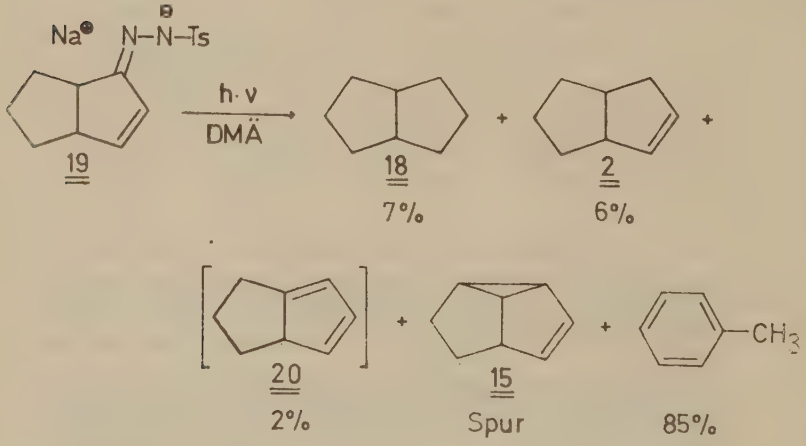
Der Anteil an Kohlenwasserstoffen bei der Tosylhydrazon-Metallsalzzersetzung setzte sich aus dem zu erwartenden Tricyclus 15, Bicycloocten (2) und Bicyclooctan (18) zusammen. Die Bildung des Bicyclooctens kann durch die Anwesenheit des Alkohols oder des Toluols als mögliche Protonenspender erklärt werden (vgl. S. 24). Weniger verständlich ist die Entstehung des Bicyclooctans.

Versuch	Bildung d.Salzes mit				Toluol	Alkohol
a	BuLi	2%	1%	-	Spur	97%
b	BuLi	Spur	4%	-	90%	6%
c	BuLi	3%	3%	-	<0,1%	94%
d	BuLi	4%	2%	-	<0,1%	94%
e	BuLi	1%	6%	-	16%	77%
f	AmLi	1,5%	6%	-	2,5%	90%
g	NaH	1%	7%	2%	90%	-

1.4.2.6. Photolytische Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-on-tosylhydrazon-Natriumsalzes

Die hellbraune, klare Lösung des Natriumsalzes in Dimethoxyäthan wurde solange mit einer UV-Lampe belichtet, bis keine Gasentwicklung (Stickstoff) mehr zu beobachten war. Das Gaschromatogramm der Zersetzungsprodukte zeigte neben einem großen Peak, der Toluol entsprach, vier kleine Peaks im Bereich der zu erwartenden Kohlenwasserstoffe. Nach der Hydrierung mit Pt/H_2 waren alle vier Peaks restlos verschwunden und an ihrer Stelle trat ein Peak an der Stelle des Bicyclooctans auf. Drei der Peaks konnten anhand der Retentionszeiten von Vergleichssubstanzen als Bicycloocten (2), Bicyclooctan (18) und Tricycloocten (15) identifiziert werden. Ein kleiner Peak zwischen demjenigen des Bicyclooctens und des Tricyclooctens könnte dem 1,3-Bicyclooctadien (20) entsprechen, das bei allen anderen Zersetzungen nicht beobachtet worden war.
Die Synthese des 1,3-Bicyclooctadiens als Vergleichssubstanz blieb erfolglos. Der Versuch, eine zweite Doppelbindung in das Molekül einzuführen, (durch Umsetzung des Bicyclooctenontosylhydrazons mit überschüssigem

Methyllithium) führte zu einem Produktgemisch, das nicht getrennt werden konnte. Shapiro und Heath hatten diese Methode mit Erfolg beim Camphertosylhydrazon[37], Meinwald und Uno beim Bicyclo(2.1.1)hexan-2-ontosylhydrazon[38] angewendet.

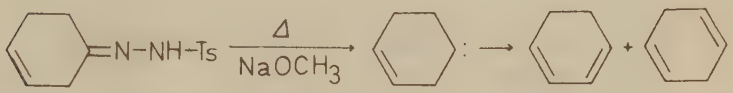


1.5. Weitere alicyclische Carbene

1.5.1. Carbenacyclohex-2-en

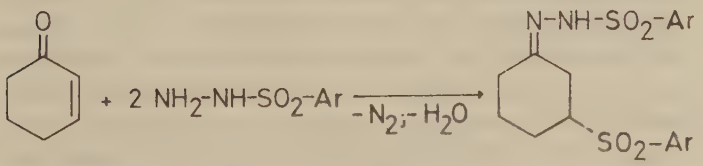
Die thermische Zersetzung des Bicyclooctenontosylhydrazons in Gegenwart von überschüssigem Natriummethylat hatte nur zu einem geringen Teil zu Verbindungen geführt, die als Stabilisierungsprodukte des intermediären Alkenylcarbens angesprochen werden können. Als Hauptprodukt war stets der Methyläther des Bicyclooctenols aufgetreten. Da bei der Zersetzung des gesättigten Bicyclooctanontosylhydrazons unter gleichen Bedingungen kein Äther entstanden war, mußte die Doppelbindung in β-Stellung zum möglichen Carben-Kohlenstoffatom für den Reaktionsverlauf verantwortlich sein. Um den Einfluß dieser Doppelbindung in β-Stellung weiter zu untersuchen, wurde nach geeigneten Modellverbindungen gesucht.

Als erste Verbindung sollte das Cyclohex-2-en-1-ontosylhydrazon zersetzt werden.
Freeman und Kuper fanden bei der alkalisch-thermischen Zersetzung des Cyclohex-3-en-1-ontosylhydrazons ausschließlich die erwarteten Carben-Stabilisierungsprodukte 1,3- und 1,4-Cyclohexadien[39].

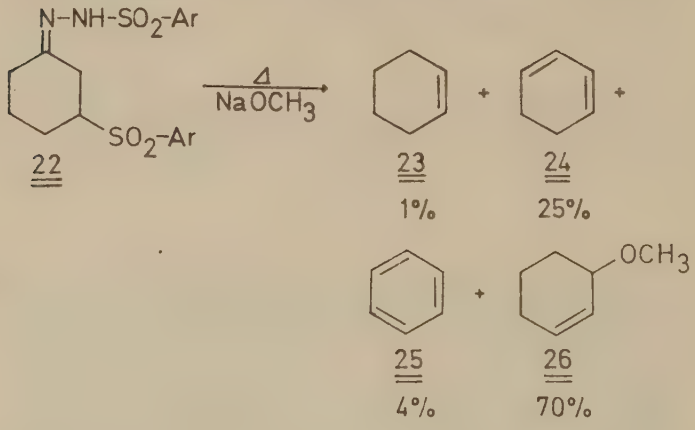


3,6 : 1

Die Darstellung des Cyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons stieß auf ähnliche Schwierigkeiten wie beim Bicyclooctenon.
Die Umsetzung des Cyclohex-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin in Methanol, einmal ohne Zusatz, zum anderen mit 6,6 % Eisessig oder 1 % 2n HCl bei Eisbadtemperatur, Zimmertemperatur oder 60° führte zu einer Verbindung, deren niedriger Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Analyse auf eine analoge Additionsverbindung wie auf S. 20 beschrieben hindeuteten.
Die Verwendung von Methanol mit 8-12% 2n HCl als Reaktionsmedium bei einer Temperatur von 50-60° ergab eine Verbindung, deren Schmelzpunkt deutlich höher lag und deren IR-Spektrum nur eine NH-Schwingungsbande bei 3200 cm^{-1} zeigte (vgl. S. 20). Das NMR-Spektrum zeigte jedoch keine Signale für olefinische Protonen. Die Analyse läßt auf folgende Verbindung schließen:



Die alkalisch-thermische Zersetzung dieser Verbindung in siedendem Diglyme mit Natriummethylat führte zu Cyclohex-2-en-1-ylmethyläther (26), Cyclohexen (23), 1,3-Cyclohexadien (24) und Benzol (25).

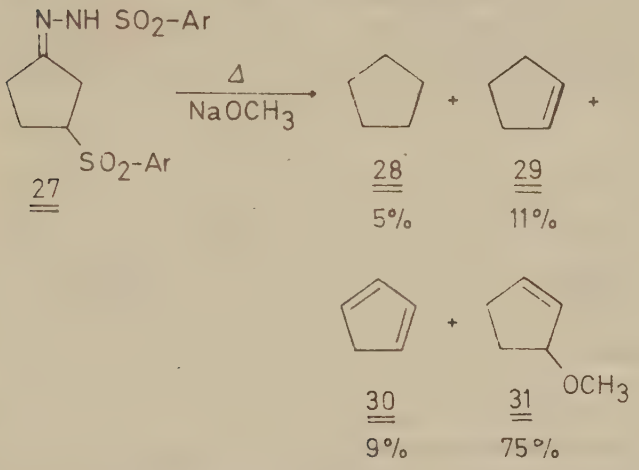


Die Entstehung der beiden Hauptprodukte 24 und 26 kann man sich folgendermaßen erklären:
Unter Einfluß der starken Base wird Sulfinsäure eliminiert. Der Tosylhydrazonrest wird in der üblichen Weise unter Carbenbildung abgespalten, dabei entsteht durch 1,2-Hydridverschiebung eine weitere Doppelbindung oder, wie unter 1.5.3. beschrieben, der Äther 26.

1.5.2. Carbenacyclopent-2-en

Die Untersuchungen am ungesättigten Fünfring führten zu Ergebnissen, die denen des Cyclohexenons analog waren. Die Umsetzungen des Cyclopent-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin in Methanol oder Äthanol mit 1 % Pyridin bei Zimmertemperatur führten zu der Additionsverbindung (vgl. S. 20), wie niedriger Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Analyse anzeigten. Wurde Methanol oder Äthanol mit 8 % 2n HCl oder 3-7 % Eisessig bei 25-50° verwendet, so entstand auch hier

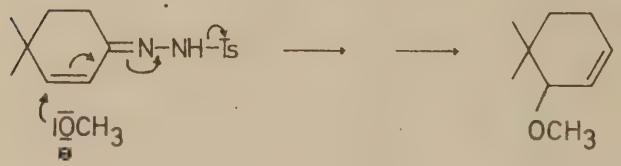
eine Verbindung, die durch hohen Schmelzpunkt, IR- und NMR-Spektrum und Analyse als der aus Cyclohexenon analog erkannt wurde.
Die alkalisch-thermische Zersetzung dieser Verbindung lieferte Cyclopentan (28), Cyclopenten (29), Cyclopentadien (30) und Cyclopent-2-en-1-ylmethyläther (31).



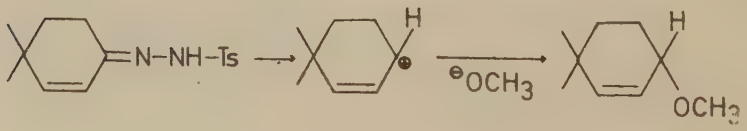
1.5.3. 4,4-Dimethylcarbenacyclohex-2-en

Nachdem die Versuche mit Cyclohexenon und Cyclopentenon nicht zu dem gewünschten ungesättigten Tosylhydrazon geführt hatten, sondern jedesmal an der aktivierten Doppelbindung Additionen im Sinne von Michael stattgefunden hatten, wurde nach einer Verbindung gesucht, deren Doppelbindung durch Substituenten in 4-Stellung einen sterischen Schutz vor allzu leichten Additionen hatte, wie es in gewissem Sinne auch bei dem Bicyclooctenon der Fall ist. Als sehr gut brauchbar erwies sich das 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on. Aus Methanol mit 6 % 2n HCl konnte in hoher Ausbeute ein gut kristallisierendes Tosylhydrazon

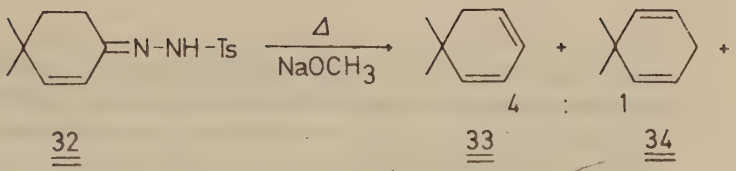
gewonnen werden, dessen Analyse, IR- und NMR-Spektrum die gewünschte Struktur bestätigten.
Diese Verbindung war noch aus einem anderen Grund als Modellverbindung besonders brauchbar. An ihr konnte nämlich gezeigt werden, ob der bei der thermischen Zersetzung mit Natriummethylat gebildete Äther durch primären Angriff an der Doppelbindung (vgl. S. 25) oder durch Carboniumionenreaktion (vgl. S. 26) entstanden ist. Entstanden über beide Mechanismen bei dem Bicyclooctenontosylhydrazon identische Äther, so müßten hier zwei verschiedene gebildet werden.



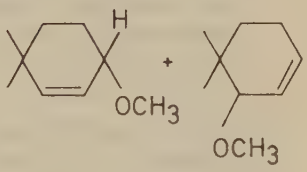
oder:



Die Zersetzungsprodukte enthielten neben den Kohlenwasserstoffen 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4) und -(2,5), 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ylmethyläther und nur sehr wenig 6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-ylmethyläther. Die Kohlenwasserstoffe können als typische Carbenstabilisierungsprodukte angesehen werden, wobei das Dimethylcyclohexadien-(2,5) offenbar durch eine nachfolgende Isomerisierung aus dem Dimethylcyclohexadien-(2,4) entstanden ist, eine Reaktion, die in dem stark basischen Medium bei der hohen Temperatur leicht zu verstehen ist. Die Bildung der beiden Äther deutet jedoch auf einen Reaktionsverlauf über ein Carboniumion hin.

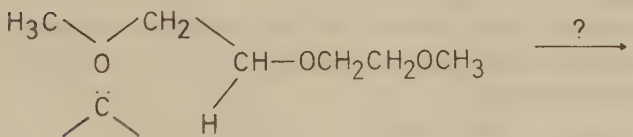


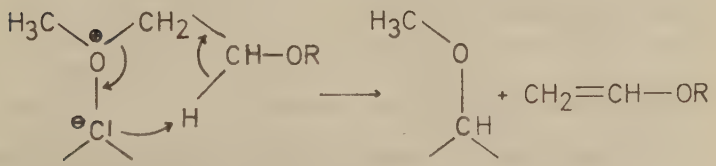
32 33 34



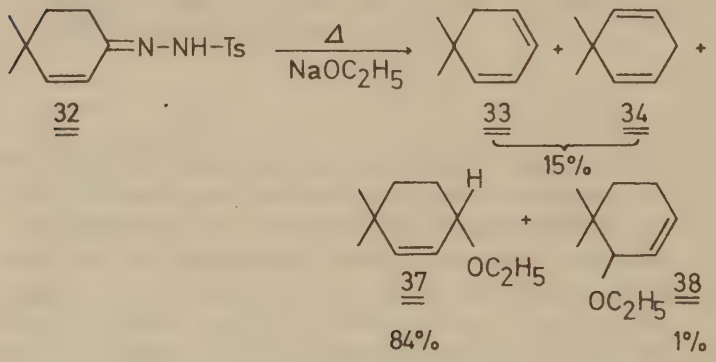
35 36

Da sehr viele bekannte Carbenreaktionen mit dieser Zersetzungsmethode untersucht worden sind, ohne daß dabei die für Carboniumionenreaktionen typischen Produkte auftraten, wurde ein anderer Mechanismus für die Ätherbildung diskutiert. Das Carben könnte mit dem Lösungsmittel Diglyme unter C-O-Einschiebung reagieren und dabei ebenfalls den Methyläther bilden. Kirmse und Buschhoff beschreiben eine intramolekulare Alkoxygruppenwanderung zum Carben-Kohlenstoffatom[40], eine derartige intermolekulare Reaktion wurde allerdings noch nicht beobachtet.

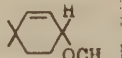




Für diesen Reaktionsverlauf würde die Struktur der Base, bei etwa gleicher Stärke, keine Rolle spielen. Man müßte also beispielsweise bei der Zersetzung mit Natriumäthylat ebenfalls den Methyläther finden. Der Versuch zeigte jedoch, daß die beiden stellungsisomeren Äthyläther gebildet wurden und daneben nicht die geringste Spur von Methyläther auftrat.



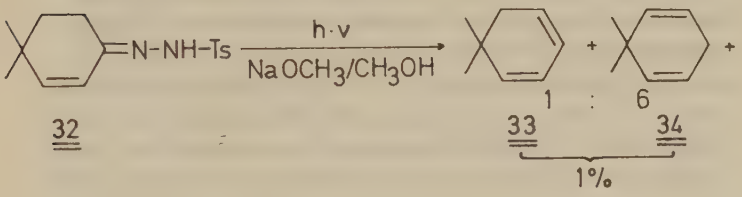
Den endgültigen Beweis für einen Reaktionsablauf über das Carboniumion brachte eine Versuchsreihe, ähnlich der auf S. 25 beschriebenen. Wurde das Tosylhydrazon sehr langsam zu der siedenden Methylat/Diglyme-Mischung gegeben und wurde darauf geachtet, daß stets Diglyme überdestillierte, um das bei der Reaktion gebildete Methanol mitzunehmen, so sank die Ausbeute an Methyläther sehr stark.

Versuch			
a	38%	60%	2%
b	73,5%	25%	1,5%
c	96%	4%	-

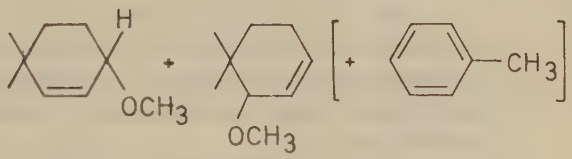
Die Entstehung der beiden stellungsisomeren Äther ist ein weiterer Beweis für das Auftreten eines Carbonium-

ions, da die Allylverschiebung der positiven Ladung für Carboniumionen mit einer Doppelbindung in β-Stellung typisch ist[41].

Zum Vergleich wurde das Dimethylcyclohexenontosylhydrazon unter Bedingungen zersetzt, die für Carboniumionen typisch sind. Es wurde eine Belichtung in Methanol/ Natriummethylat durchgeführt.



32 33 34



35 91% 36 8%

Wie zu erwarten, traten nur wenig Kohlenwasserstoffe auf. Das Verhältnis an 2,4- zu 2,5-Dien war hier stark zugunsten des letzteren verschoben.
Wie bei allen Belichtungen von Tosylhydrazonen beobachtet, trat auch hier sehr viel Toluol auf (33 + 34 und Toluol im Verhältnis 1:20).

1.6. Zusammenfassung

1.) Die alkalisch-thermische Zersetzung des cis-Bicyclo-(3.3.0)octan-2-ontosylhydrazons verläuft über ein Carben, das sich durch 1,2- und 1,3-Einschiebung zu cis-Bicyclo-(3.3.0)oct-2-en, cis-Bicyclo(3.3.0)oct-1-en und Tricyclo(3.2.1.$0^{2.8}$)octan stabilisiert.

2.) Die alkalisch-thermische Zersetzung des cis-Bicyclo-(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons verläuft nur in untergeordnetem Maße über ein Carben, das sich durch 1,3-Einschiebung zum Tricyclo(3.2.1.$0^{2.8}$)oct-3-en stabilisiert. Das Hauptprodukt der Zersetzungsreaktion mit Natriummethylat ist exo- und endo-Methyl-cis-bicyclo-(3.3.0)oct-3-en-2-yläther, der über ein Carboniumion entsteht. Das zur Erzeugung des Carboniumions aus der intermediären Diazoverbindung notwendige Proton entstammt dem bei der Reaktion gebildeten Methanol. Die Reaktion der Diazoverbindung mit dem Methanol geschieht dabei schneller, als dieses durch Destillation entfernt werden kann.

3.) Vergleichsreaktionen mit Cyclohex-2-en-1-on und Cyclopent-2-en-1-on konnten nicht herangezogen werden, da die entsprechenden ungesättigten Tosylhydrazone nicht erhalten wurden.

4.) Die alkalisch-thermische Zersetzung des 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons führt zu 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4), das aus dem Carben durch 1,2-Hydridverschiebung entstanden ist. Daneben treten 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ylmethyläther und 6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-ylmethyläther auf, die über das mesomere Carboniumion entstanden sind, das in gleicher Weise wie oben beschrieben gebildet wird.

2. Experimenteller Teil

2.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1.1. Bicyclo(3.3.0)octan-2-ontosylhydrazon

2.1.1.1. Epoxycyclooctan[42)]

Zu 55 g (0,5 Mol) Cycloocten wurden unter starkem Rühren 125 ml (0,68 Mol) Peressigsäure (39,5%ig) getropft. Die Peressigsäure wurde vorher mit 15 g Natriumacetattrihydrat versetzt, um eventuell anwesende Schwefelsäure zu neutralisieren. Die Temperatur wurde durch gelegentliche Kühlung auf 27-30°C gehalten. Danach wurde weitergerührt bis die Temperatur nicht mehr anstieg, auf 0°C gekühlt und mit ca. 50 ml 40%iger NaOH neutralisiert. Durch Zugabe von etwas Wasser wurde das während der Neutralisation ausgefallene Natriumacetat gelöst.
Es wurde mit drei 200 ml Anteilen Äther extrahiert. Destillation im Vakuum ergab ein farbloses Öl.

Ausbeute: 46,9 g ≙ 74,5% d.Th. (87% d.Lit.)
Kp.: 74°/13mm (Lit.Kp.: 90-93°/37 mm)
Fp.: 51-54° (Lit.Fp.: 52,5-56,5°)

1.1.2. Lithiumdiäthylamid in Äther[43)]

Aus 4,3 g (0,62 Mol) Lithium, in dünne Plättchen gehämmert und zerschnitten, und 34,3 g (0,25 Mol) n-Butylbromid (oder auch n-Butylchlorid[44)]) wurde eine Butyllithiumlösung in 75 ml abs. Äther hergestellt.
Der Gehalt an Butyllithium wurde durch Zersetzung einer Probe mit Wasser und Titration des entstandenen Lithiumhydroxyds bestimmt. Um neben Butyllithium anwesendes Alkali zu bestimmen, wurde die metallorganische Verbindung mit Allylbromid umgesetzt zu Lithiumbromid und 1-Hepten: Eine Probe von 1 ml Butyllithiumlösung wurde zu 2 g Allylbromid in ca. 40 ml abs. Äther gegeben.

Nach 10 Minuten wurde etwas Wasser zugefügt und titriert. Die dargestellte Lösung enthielt 0,175 Mol Butyllithium (Ausbeute 70%).
Die Butyllithiumlösung wurde unter Kühlung mit einem Eis/Kochsalz-Bad langsam mit 18 g (0,25 Mol) Diäthylamin versetzt und noch 20 Minuten unter langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur weitergerührt.

1.1.3. Bicyclo(3.3.0)octan-2-ol[43]

12 g (0,095 Mol) Epoxycyclooctan wurden in etwas abs. Äther gelöst und zu der Lithiumdiäthylamidlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde 65 Stunden unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt, gekühlt und in 700 ml Eis/Wasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen viermal mit je 150 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ wurde im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 7,7 g ≙ 64,2% d.Th.
Kp.: 88-91°/14 mm (Lit.Kp.: 95-105°/21 mm)
n_D^{20}: 1,4939
Gaschromatographische Analyse (Säule: K, 140°, D=69 ml/min): 84% Bicyclooctanol, 9% Cyclooct-2-en-1-ol, 7% Epoxycyclooctan.

1.1.4. Bicyclo(3.3.0)octan-2-on

Der Alkohol wurde mit Chromtrioxid in Eisessig zum Keton oxydiert[45].
7 g (0,556 Mol) Bicyclooctanol in 12,5 ml Eisessig wurden unter Kühlung und starkem Rühren langsam mit einer Lösung von 5,2 g Chromtrioxid in 11 ml Eisessig + 2,5 ml Wasser versetzt. Nachdem bei Zimmertemperatur noch weitere 2-3 Stunden gerührt worden war, wurde die Lösung durch Zugabe von 12,4 g KOH in 60 ml Wasser (unter Kühlung) teilweise neutralisiert. Die Mischung wurde über Nacht in einer

Extraktionsapparatur kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit verd. KOH-Lösung ausgeschüttelt, bis Phenolphtalein nicht mehr entfärbt wurde. Die Destillation im Vakuum ergab ein farbloses Produkt.

Ausbeute: 4,6 g ≙ 67% d.Th.

Kp.: 75-79°/13 mm (Lit.Kp.: 71°/15 mm)

n_D^{20}: 1,4749 (Lit. $n_D^{18,5}$: 1,4797)

2,4-Dinitrophenylhydrazon Fp.: 109° (Lit.Fp.: 115-116°)

Gaschromatographische Analyse (Säule: K, 140°, D=69 ml/min): 89% Bicyclooctanon, 7% Epoxycyclooctan, 4% Bicyclooctanol.

2.1.1.5. Tosylhydrazon des Bicyclo(3.3.0)octan-2-ons

6 g (0,032 Mol) Tosylhydrazin[46] (aus 10 ml Methanol/Wasser 1:1 pro 1 g Tosylhydrazin umkristallisiert, Fp.: 109°) wurden in 65 ml Methanol gelöst und nacheinander mit 3,2 ml 2n HCl und 4,0 g (0,032 Mol) Bicyclooctanon versetzt. Die Lösung färbte sich schwach gelb. Die Reaktionsmischung wurde im Wasserbad kurz auf 50°C erwärmt, abgekühlt und mit Wasser versetzt. Das Tosylhydrazon fiel in farblosen Kristallen aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Verbindung wurde zweimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 4,5 g ≙ 48% d.Th.

Fp.: 156-157°

Analyse:

$C_{15}H_{20}N_2O_2S$ MG: 292,41

Ber.:	C 61,61%	H 6,89%	N 9,58%
Gef.:	C 61,70%	H 6,74%	N 9,54%

IR-Spektrum: 3200 cm^{-1} (s) -NH-

1600 cm^{-1} (m) $-\underset{|}{C}=N-$

2.1.2. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon

2.1.2.1. Bicyclo(3.3.0)oct-2-en[48]

(In der angelsächsichen Literatur teilweise als Hexahydropentalen bezeichnet)
216 g (2 Mol) 1,3-Cyclooctadien und 8 g (0,2 g-Atom) Kalium wurden unter Stickstoff sieben Stunden am Rückfluß erhitzt. Dabei wurde stark gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich dunkel. Das Kalium wurde unter Kühlung vorsichtig mit Methanol umgesetzt und danach die Mischung mit Wasser gewaschen. Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne (Durchmesser 2,6 cm) ergab ein farbloses Produkt.
Ausbeute: 131,6 g ≙ 61% d.Th. (98% d.Lit.)
Kp.: 132-135° (Lit.Kp.: 134°)
n_D^{20}: 1,4748
Gaschromatographische Analyse (Säule: 0,90°, D=83 ml/min): 91% Bicycloocten, 7% 1,3-Cyclooctadien, 2% nicht identifizierte Verbindungen.

2.1.2.2. 2,3-Epoxybicyclo(3.3.0)octan[49]

22 g (0,2 Mol) Bicycloocten wurden mit 52 ml (0,28 Mol) 39,5%iger Peressigsäure + 6 g Natriumacetat (wasserfrei) versetzt. Die Umsetzung wurde nach 2.1.1.1. vorgenommen.
Ausbeute: 17,4 g ≙ 70,2% d.Th.
Kp.: 62-65°/14 mm
n_D^{20}: 1,4788
Gaschromatographische Analyse (Säule: 1G3, 130°, D=141 ml/min, Strömungsteilung 1 : 100):
94% Epoxybicyclooctan (77% exo-, 17% endo-), 5% Epoxycyclooctan (aus 1,3-Cyclooctadien), 1% Bicycloocten.

2.1.2.3. Umsetzung des 2,3-Epoxybicyclo(3.3.0)octans mit Lithiumdiäthylamid

Aus 6 g Lithium und 36 g Butylbromid wurde eine Butyllithiumlösung in 100 ml Äther hergestellt (vgl. 2.1.1.2.).

Diese wurde mit 20 g Diäthylamin und 12,4 g (0,1 Mol) Epoxybicyclooctan versetzt. Es wurde 80 Stunden am Rückfluß erhitzt und nach 2.1.1.3. aufgearbeitet.
Ausbeute: 5,9 g ≙ 45% (bez. auf Epoxyd)
Kp.: 85-90°/13 mm
n_D^{20}: 1,4943
Gaschromatographische Analyse (Säule: 1G3, 130°, D=141 ml/min, Strömungsteilung 1 : 100):
80% Bicyclooctenol, 10% Bicyclooctanon, 10% nicht identifizierte Verbindungen.

2.1.2.4. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ylacetat (vgl.[50])

55,5 g (0,5 Mol) Selendioxid in 100 ml Acetanhydrid aufgeschlämmt, wurden mit 54 g (0,5 Mol) Bicycloocten versetzt und 24 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich dunkel und zeigte den charakteristischen Geruch von Selenwasserstoff. Nach dem Abkühlen wurde von dem schwarzen Rückstand filtriert, der aus Selen und nicht umgesetztem Selendioxid bestand. Das Filtrat wurde mit Wasser kurze Zeit auf 80°C erwärmt, um das Acetanhydrid in Essigsäure überzuführen. Unter Kühlung wurde mit 66 g NaOH in 200 ml Wasser neutralisiert. Die Mischung wurde mehrfach mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers am Rotavapor wurde im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 23 g ≙ 28% d.Th.
Kp.: 71-72°/3 mm
n_D^{20}: 1,4631

2.1.2.5. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ol (vgl.[45])

23 g rohes Bicyclooctenylacetat wurden mit 15 g KOH in 50 ml Äthanol + 25 ml Wasser verseift. Nach dem Verdünnen mit 80 ml Wasser wurde mehrmals ausgeäthert, die organischen Extrakte gewaschen, getrocknet und destilliert.
Ausbeute: 7,4 g ≙ 12% d.Th. (bez. auf Bicycloocten)
Kp.: 91-97°/13 mm
n_D^{20}: 1,5014

2.1.2.6. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-on

Oxydation des Bicyclooctenols mit Chromtrioxid (vgl. 2.1.1.4.)

5 g (0,04 Mol) Bicyclooctenol in 10 ml Eisessig wurden mit 4 g (0,04 Mol) Chromtrioxid in 9 ml Eisessig + 2 ml Wasser oxydiert. Es wurde mit 10 g KOH in 50 ml Wasser teilweise neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die Destillation ergab ein farbloses Öl.

Ausbeute: 3,0 g ≙ 61,2% d.Th. (bez. auf den Alkohol)
7,5% d.Th. (bez. auf Bicycloocten)

Kp.: 85-89°/14 mm

n_D^{20}: 1,5018

2,4-Dinitrophenylhydrazon (zweimal aus Äthanol umkristallisiert)

Fp.: 180-188° (u.Zers.) (Lit.Fp.: 192-194°)

Gaschromatographische Analyse (Säule: 1G3, 140°, D=137 ml/min, Strömungsteilung 1 : 100):

95% Bicyclooctenon, 4% Bicyclooctenol, 1% nicht identifizierte Verbindungen.

Eine Probe wurde mit dem präparativen Gaschromatographen abgetrennt. (GGCI, A-Säule, 135°)

Das NMR-Spektrum dieser reinen Verbindung war identisch mit dem in der Literatur[28] beschriebenen.

2.1.2.7. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-on

Oxydation des Bicyclooctens mit Selendioxid in Dioxan/Wasser (vgl.[51]).

55,5 g (0,5 Mol) Selendioxid wurden in 360 ml Dioxan + 24 ml Wasser gelöst. 54 g (0,5 Mol) Bicycloocten wurden zugegeben und die Mischung 20 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß vom festen, schwarzen Rückstand filtriert. Das Filtrat wurde am Rotavapor eingeengt und im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 12 g ≙ 19,6% d.Th.
Kp.: 80-89°/14 mm
Gaschromatographische Analyse (Säule: 1G3, 140°, D=142 ml/min, Strömungsteilung 1 : 100):
etwa gleiche Teile Bicyclooctenon und Bicyclooctenol. Die Mischung wurde mit Chromtrioxid in Eisessig behandelt und ergab nach Destillation 7 g Bicyclooctenon ≙ 11,5% d.Th. (bez. auf Bicycloocten).

2.1.2.8. Umsetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ons mit Tosylhydrazin in alkalischer Lösung[52)]

4,65 g (0,025 Mol) Tosylhydrazin wurden in 5 ml Methanol heiß gelöst, mit 0,5 ml Pyridin und dann mit 3,05 g (0,025 Mol) Bicyclooctenon versetzt. Die Mischung wurde 15 Minuten bei 40-50°C gerührt. Nach dem Abkühlen und Anreiben mit einem Glasstab, wurde sie über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die farblosen Kristalle wurden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Fp.: 123-125° (Ausbeute ca. 40%)

IR-Spektrum: 3200 cm^{-1} (w) $-NH_2$
3100 cm^{-1} (m) -NH-
1550 cm^{-1} (m) $-\overset{|}{C}=N-$

Analyse (Additionsverbindung vgl. S. 20)

$C_{22}H_{28}N_4O_4S_2$ MG: 476,63

Ber.:	C	55,46%	H	5,88%	N	11,76%
Gef.:	C	55,50%	H	5,85%	N	12,13%

2.1.2.9. Tosylhydrazon des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ons

(In saurer Lösung)
4,6 g (0,025 Mol) Tosylhydrazin (umkristallisiert) wurden in 20 ml Methanol unter Erwärmen gelöst und mit 25 Tropfen gesättigter methanolischer HCl versetzt (ein Tropfen pro mMol Keton). 3,1 g (0,025 Mol) Bicyclooctenon in 10 ml Methanol wurden bei 25-30° zugetropft. Danach wurde bei Zimmertemperatur gerührt bis nach einigen Stunden aus der gelblichen Lösung das Tosylhydrazon aus-

kristallisierte. Die Mischung wurde gekühlt und die fast farblosen Kriställchen abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 3,4 g ≙ 47% d.Th.

Fp.: 168-169° (u.Zers.) (aus Methanol umkrist.)

IR-Spektrum: 3180 cm^{-1} -NH-

1620 cm^{-1} -C(=N)-

Analyse:

$C_{15}H_{18}N_2O_2S$ MG: 290,39

Ber.:	C	62,04%	H	6,25%	N 9,65%
Gef.:	C	61,35%	H	6,28%	N 9,80%

2.1.3. Umsetzung des Cyclohex-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin

2.1.3.1. In schwach saurer Lösung

4,6 g (0,025 Mol) Tosylhydrazin wurden in 75 ml Äthanol gelöst und nacheinander unter Rühren mit 5 ml Eisessig und 2,5 g (0,025 Mol) Cyclohexenon in 5 ml Äthanol bei 25°C versetzt. Nach etwa 1 Stunde schieden sich farblose Kristalle ab. Die Mischung wurde mit Eis gekühlt, die Kristalle abgesaugt und mit kaltem Äthanol gewaschen.

Ausbeute: 5 g

Fp.: 129°

IR-Spektrum: 3220 cm^{-1} (m) $-NH_2$

3150 cm^{-1} (s) -NH-

1630 cm^{-1} (m) -C(=N)-

Analyse (Additionsverbindung vgl. S. 20)

$C_{20}H_{26}N_4O_4S_2$ MG: 450,59

Ber.:	C	53,31%	H	5,82%	N 12,43%
Gef.:	C	53,19%	H	5,83%	N 12,79%

Umsetzungen in 75 ml Methanol mit 1 ml 2n HCl bei Eisbadtemperatur oder in Methanol ohne Zusatz bei 60°C führten zu der gleichen Verbindung.

2.1.3.2. In saurer Lösung

9,3 g (0,05 Mol) Tosylhydrazin wurden in 20 ml Methanol heiß gelöst und mit 2 ml 2n HCl versetzt. Bei 50-60°C wurde eine Lösung von 5 g (0,05 Mol) Cyclohexenon in 5 ml Methanol unter Rühren zugetropft. Die Lösung färbte sich orangerot. Nach dem Abkühlen wurde mit einem Glasstab angerieben und im Kühlschrank aufbewahrt. Nach einiger Zeit schieden sich kleine, farblose Kriställchen ab. Diese wurden aus Methanol umkristallisiert.

Fp.: 168-169°

IR-Spektrum: 3200 cm^{-1} (m) -NH-
1650 cm^{-1} (w) -C=N-

Analyse (vgl. S. 33)

$C_{20}H_{24}N_2O_4S_2$ MG: 420,4

Ber.:	C	57,14%	H	5,75%	N 6,66%
Gef.:	C	57,26%	H	6,01%	N 6,68%

2.1.4. Umsetzung des Cyclopent-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin

2.1.4.1. Chlorcyclopent-2-en[53)]

In 250 ml (3,1 Mol) Cyclopentadien (depolymerisiert) wurde in einem graduierten 500 ml Schüttelzylinder unter Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung ein lebhafter Strom trockenen Chlorwasserstoffs (durch konz. H_2SO_4 geleitet) solange eingeleitet, bis das Volumen um 45 ml zugenommen hatte. Danach ließ man auf Zimmertemperatur erwärmen und destillierte im Vakuum. Durch Freiwerden überschüssiger Salzsäure wurde das Vakuum erst nach einiger Zeit erreicht.

Ausbeute: 256,6 g ≙ 81% d.Th.

Kp.: 28-34°/24-19 mm

2.1.4.2. Cyclopent-2-en-1-on[53] (vgl. auch[54])

204 g (2 Mol) Chlorcyclopent-2-en wurden unter starkem Rühren tropfenweise zu einer Lösung von 240 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$ in 800 ml Wasser gegeben, wobei die Innentemperatur durch Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung unter 0°C gehalten wurde. Nach der Zugabe von 400 ml 50%iger H_2SO_4 unter Kühlen, wurde die Lösung mit Kochsalz gesättigt und zunächst zweimal mit je 250 ml Äther und nach einigen Stunden (über Nacht) noch sechsmal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 60 g ≙ 38% d.Th. (gaschromatographisch rein)
Kp.: 41-46°/13 mm (Lit.Kp.: 42°/11 mm)
n_D^{22}: 1,4759 (Lit. n_D^{25}: 1,4803)

2.1.4.3. Umsetzung des Cyclopent-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin in alkalischer Lösung

4,6 g (0,025 Mol) Tosylhydrazin wurden in 75 ml Methanol gelöst, mit 1 ml Pyridin und 2 g (0,025 Mol) Cyclopent-2-en-1-on in 5 ml Methanol versetzt. Die Mischung wurde drei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, am Rotavapor eingeengt und unter Kühlen und Anreiben mit einem Glasstab langsam zur Kristallisation gebracht. Die farblosen Kristalle wurden mit kaltem Methanol gewaschen.

Fp.: 134°

Das Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol führte schon bei 40°C zu einem Zersetzungsprodukt mit dem Fp.: 164°.

IR-Spektrum: 3250 cm^{-1} (w), 3200 cm^{-1} (m) } -NH-
1650 cm^{-1} (w) -C(=N)-

Analyse der nicht umkristallisierten Verbindung (vgl. S.20)

$C_{19}H_{24}N_4O_4S_2$ MG: 446,49

Ber.:	C	53,35%	H	5,40%	N 12,55%
Gef.:	C	53,46%	H	5,57%	N 11,74%

2.1.4.4. Umsetzung des Cyclopent-2-en-1-ons mit Tosylhydrazin in saurer Lösung

9,3 g (0,05 Mol) Tosylhydrazin wurden in 150 ml abs. Äthanol unter Erwärmen gelöst und mit 10 ml Eisessig versetzt. Bei 30°C wurden 4 g (0,05 Mol) Cyclopent-2-en-1-on in 10 ml Äthanol zugegeben, zwei Stunden gerührt und am Rotavapor eingeengt. Im Kühlschrank fielen nach einiger Zeit Kristalle aus, die aus Äthanol umkristallisiert, schwach gelbliche Plättchen ergaben.

Fp.: 153-154° (u.Zers.)

IR-Spektrum: 3200 cm^{-1} (m) -NH-
1620 cm^{-1} (w) -C=N-

NMR-Spektrum: Keine Peaks im Bereich olefinischer Protonen.

Analyse (vgl. S. 35)

$C_{19}H_{22}N_2O_4S_2$ MG: 406,60

Ber.:	C	56,13%	H	5,46%	N 6,91%
Gef.:	C	56,64%	H	5,65%	N 7,08%

Die Umsetzung in Methanol mit 8% 2n HCl führte zu der gleichen Verbindung.

2.1.5. 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazon

2.1.5.1. 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on[55)]
(Michael-Reaktion)

70 g (1 Mol) Methylvinylketon und 72 g (1 Mol) Isobutyraldehyd wurden mit 100 ml Wasser und soviel Methanol versetzt, bis eine homogene Mischung erreicht wurde. 3,7 g KOH in 20 ml Methanol gelöst, wurden im Ölbad auf 70-80°C erhitzt. Die Keton/Aldehyd-Lösung wurde unter

starkem Rühren zugetropft und dabei die Temperatur langsam auf 90°C gesteigert. Es trat schwacher Rückfluß ein, die Reaktionsmischung färbte sich rotbraun. Nachdem noch 1,5 Stunden bei 90°C weitergerührt worden war, wurde mit Eis gekühlt und siebenmal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert.
Ausbeute: 33 g, Kp.: 75-130°/15 mm
Erneute Destillation:
Ausbeute: 19,4 g ≙ 15,7% d.Th. (gaschromatographisch rein)
Kp.: 70-86°/15 mm (Lit.Kp.: 60-74°/3 mm)
n_D^{22}: 1,4702 (Lit. n_D^{14}: 1,4775)

2.1.5.2. 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazon

6,2 g (0,05 Mol) Dimethylcyclohexenon in 25 ml Methanol wurden zu einer Lösung von 9,3 g (0,05 Mol) Tosylhydrazin in 75 ml Methanol mit 5 ml 2n HCl unter Rühren bei 30-40° getropft. Nach wenigen Minuten fielen farblose Kristalle aus, die abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurden.
Ausbeute: 13,5 g ≙ 92,5% d.Th.
Fp.: 196°
IR-Spektrum: 3100 cm^{-1} (m) -NH-
1580 cm^{-1} (w) -C=N-

Analyse:
$C_{15}H_{20}N_2O_2S$ MG: 292,42

Ber.:	C	61,61%	H	6,89%	N 9,58%
Gef.:	C	61,30%	H	7,00%	N 9,99%

2.2. Alkalisch-thermische Zersetzung der Tosylhydrazone[32)]

2.2.1. Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)-octan-2-ontosylhydrazons

3 g (0,01 Mol) Bicyclooctanontosylhydrazon wurden in 30 ml trockenem Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) -

über Natrium destilliert - aufgeschlämmt und unter Rühren in eine Suspension von 2,8 g (0,05 Mol) Natriummethylat in 50 ml siedendem Diglyme eingetropft. Die Reaktion kam sofort in Gang, was sich an der Stickstoffentwicklung zeigte. Das bei der Reaktion entstandene Methanol destillierte über ein kurzes Kolonnenrohr von 15 cm Länge mit anschließender Ätherbrücke und Schlangenkühler ab. Als die Stickstoffentwicklung beendet war, wurde noch einige Zeit bei einer Badtemperatur von 160 - 180°C weitergerührt. Nach dem Abkühlen wurde etwas Pentan zugesetzt und mit 350 ml Wasser ausgeschüttelt, um das überschüssige Methylat zu zerstören und die Pentanphase von Methanol und Diglyme zu befreien. Die Pentanlösung wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und gaschromatographisch untersucht.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen	Produkte	rel.Ausbeute(%)	t(min)
Säule: K L 2 m T 100° D 80 ml/min H_2		97	3,62
		3	4,60
		<0,1	5,45

(B) Identifizierung:

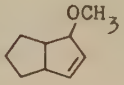
1. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.
2. Hydrierung: Eine kleine Probe der Pentanlösung wurde mit PtO_2 versetzt und mit H_2 unter Rühren hydriert. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie oben) zeigte im Bereich der Kohlenwasserstoffe nur noch einen Peak, nämlich den des Bicyclo(3.3.0)octans[67] (t=3,30 min).

2.2.2. Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons

2.2.2.1. Zersetzung der Additionsverbindung

1 g (0,002 Mol) (4-Tosylhydrazino)-bicyclo(3.3.0)octan-2-ontosylhydrazon wurde in 20 ml Diglyme vollständig aufgelöst und zu 1 g Natriummethylat in 30 ml siedendem Diglyme getropft. Es wurde nach 2.2.1. zersetzt und aufgearbeitet.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen	Produkte	rel.Ausb.(%)	t(min)
Säule: O L 2 m T 90° D 73 ml/min H_2		82	5,15
		2	6,40
		16	16,5

(B) Identifizierung:

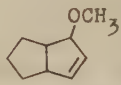
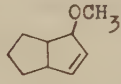
1. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.
2. Die Hydrierung, wie unter 2.2.1. beschrieben ausgeführt, ergab Bicyclooctan und Bicyclooctylmethyläther.

2.2.2.2. Zersetzung des ungesättigten Tosylhydrazons

5,9 g (0,02 Mol) Bicyclooctenontosylhydrazon wurden in 100 ml Diglyme aufgeschlämmt und zu 6 g (0,1 Mol) Natriummethylat in 150 ml Diglyme gegeben. Die Zersetzung wurde nach 2.2.1. durchgeführt. Anstelle der 15 cm-Kolonne mit Ätherbrücke und Schlangenkühler wurde ein Claisenaufsatz verwendet, um ständig Diglyme zusammen mit dem bei der Reaktion entstandenen Methanol abzudestillieren. Am Ende

der Reaktion wurde das Distillat mit der Reaktionsmischung vereinigt aufgearbeitet.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbed.	Produkte	rel. Ausb. (%)			t(min)	t_r
		a	b	c		
Säule: K						
L 2 m		1,5	1,3	2,5	2,4	0,84
T 100°						
D 84 ml/min H_2		<0,1	1,7	10,5	3,6	1,26
	endo 	44	37	32	11,9	4,18
	exo 	54,5	60	55	13,9	4,88
	Toluol				2,85	1,00

(B) Identifizierung:

1. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.
2. Präparative Gaschromatographie (Gerät: Wilkens, Säule: K, T 120°, D 85 ml/min H_2)

Abgetrennt wurden endo- und exo-Bicyclooctenylmethyläther. Die NMR-Spektren der beiden Stereoisomeren waren bis auf die Signale des Protons am C-Atom 2 identisch und außerdem entsprachen sie demjenigen einer authentischen Probe (vgl. 2.5.3.). Die stereochemische Zuordnung wurde anhand dieser NMR-Spektren vorgenommen (vgl. S. 67).

3. Hydrierung nach 2.2.1.

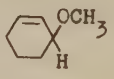
Gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie oben):

Bicyclo(3.3.0)octan (t=2,0 min), Tricyclo(3.2.1.$0^{2.8}$)octan (t=3,35 min), endo- und exo-Bicyclo(3.3.0)octylmethyläther (nicht aufgetrennt) (t=9,5 min).

2.2.3. Zersetzung der Additionsverbindung des Cyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons

Die Zersetzung wurde nach 2.2.2.2. ausgeführt.
2,6 g der Additionsverbindung (2.1.3.2.) wurden in 30 ml abs. Diglyme aufgeschlämmt und zu 2,8 g Natriummethylat in 50 ml siedendem Diglyme getropft.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbeding.	Produkte	rel.Ausb.(%)	t(min)	t_r
Säule: 1G3 L 50 m T 50° D 137 ml/min N_2 Strömungsteilung 1 : 100		1	5,0	0,47
		25	5,25	0,50
		4	5,85	0,55
		70	23,2	2,18
	Toluol		10,6	1,00

(B) Identifizierung:

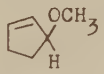
1. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben (Cyclohex-2-en-1-ylmethyläther[68]).
2. Hydrierung nach 2.2.1.

Gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie oben): Cyclohexan (t=4,35 min), Benzol (t=5,85 min), Cyclohexylmethyläther[69] (t=16,8 min).

2.2.4. Zersetzung der Additionsverbindung des Cyclopent-2-en-1-ontosylhydrazons

Die Zersetzung wurde nach 2.2.2.2. ausgeführt. 2,5 g der Additionsverbindung (2.1.4.4.) wurden in 30 ml abs. Diglyme aufgeschlämmt und zu 3 g Natriummethylat in 50 ml siedendem Diglyme getropft.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbeding.	Produkte	rel.Ausb.(%)	t(min)	t_r
Säule: 1G3 L 50 m T 50° D 135 ml/min N_2 Strömungsteilung 1 : 100		5	3,2	0,30
		11	3,3	0,31
		9	3,4	0,32
		75	26,7	2,52
	Toluol		10,6	1,00

(B) Identifizierung:

1. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.
2. Hydrierung nach 2.2.1.

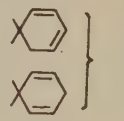
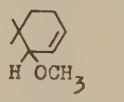
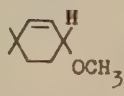
Gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie oben): Cyclopentan (t=3,2 min), Cyclopentylmethyläther[69] (t=18,6 min).

2.2.5. Zersetzung des 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons

2.2.5.1. Zersetzung mit Natriummethylat

Die Zersetzung wurde nach 2.2.2.2. ausgeführt. 3 g (0,01 Mol) Dimethylcyclohexenontosylhydrazon, in 50 ml abs. Diglyme aufgeschlämmt, wurden zu 2,7 g (0,05 Mol) Natriummethylat in 80 ml siedendem Diglyme gegeben.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbeding.	Produkte	rel.Ausb.(%) a	b	c	t(min)	t_r
Säule: K L 2 m T 70° D 78 ml/min H_2		38	73,5	96	3,05	0,41
		2	1,5	-	15,3	2,1
		60	25	4	18,6	2,5
	Toluol				7,4	1,00
Säule: 1G3 L 50 m T 40° D 145 ml/min N_2 Strömungsteilung 1 : 100			80		12,4	
			20		13,2	

(B) Identifizierung:

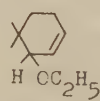
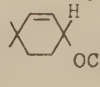
1. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben, außer im Falle des 6,6-Dimethylcyclohexenylmethyläthers, der mit Hilfe der Retentionszeiten der photolytischen Zersetzungsprodukte des 4,4-

Dimethylcyclohexenontosylhydrazons identifiziert wurde.
2. Präparative Gaschromatographie (Gerät: GGCI, Säule: TKP, T 100°)
Abgetrennt wurden die beiden Kohlenwasserstoffe (nicht aufgetrennt) und der 4,4-Dimethylcyclohexenylmethyläther.
Das NMR-Spektrum der Kohlenwasserstoffmischung entsprach dem der Vergleichssubstanz, die ebenfalls ein Gemisch aus 1,3- und 1,4-Dien darstellte.
Das NMR-Spektrum des Äthers entsprach dem der authentischen Substanz.

2.2.5.2. Zersetzung mit Natriumäthylat

2,3 g (0,1 Grammatom) Natrium wurden mit überschüssigem abs. Äthanol umgesetzt und dann das restliche Äthanol bei 60°C am Rotavapor abdestilliert. Das Natriumäthylat färbte sich dabei braun. Es wurden 100 ml Diglyme zugegeben, zum Sieden erhitzt und 3 g (0,01 Mol) Dimethylcyclohexenontosylhydrazon in 75 ml Diglyme zugetropft. Aufarbeitung wie unter 2.2.2.2. beschrieben.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbeding.	Produkte	rel.Ausb.(%)	t(min)	t_r
Säule: K L 2 m T 70° D 80 ml/min H_2		15	3,0	0,41
		1	13,6	1,9
		84	21,2	2,9
	Toluol		7,3	1,00

(B) Identifizierung:

Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben, außer im Falle des 6,6-Dimethylcyclohexenyläthyläthers, dessen Peakzuordnung aus den analogen Methylatzersetzungen empirisch gefolgert wurde.

2.3. Photolytische Zersetzung der Tosylhydrazone

2.3.1. Zersetzung des Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazons

Die Belichtung wurde in einem Quarzringgefäß ausgeführt, das zusammen mit der 350 Watt - Quecksilberlampe in einen Thermostaten von 20°C eintauchte.
100 mg (0,004 Grammatom) Natrium und 580 mg (0,002 Mol) Bicyclooctenontosylhydrazon wurden nacheinander in 25 ml Methanol gelöst und solange belichtet, bis keine Stickstoffentwicklung mehr erfolgte. Es wurde vom ausgeschiedenen Natrium-p-toluolsulfinat abfiltriert, mit 50 ml Wasser versetzt und mit 10 ml Pentan ausgeschüttelt.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbeding.	Produkte	rel.Ausb.(%)	t(min)	t_r
Säule: K L 2 m T 100° D 84 ml/min H_2		4	2,4	0,84
		8	3,5	1,23
		30	9,5	3,33
	endo	17	12,1	4,25
	exo	41	14,1	4,95
	Toluol		2,85	1,00

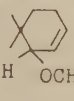
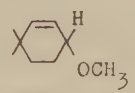
(B) Identifizierung:

Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

2.3.2. Zersetzung des 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ontosylhydrazons

50 mg (0,002 Grammatom) Natrium und 300 mg (0,001 Mol) Dimethylcyclohexenontosylhydrazon wurden nacheinander in 10 ml Methanol gelöst und in dem Quarzringgefäß mit Methanol aufgefüllt. Belichtung und Aufarbeitung wurden wie unter 2.3.1. beschrieben durchgeführt.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen	Produkte	rel. Ausb. (%)	t (min)	t_r
Säule: K L 2 m T 70° D 80 ml/min H_2		1	2,5	0,4
		8	15,0	2,1
		91	18,2	2,6
	Toluol		7,0	1,00
Säule: 1G3 L 50 m T 50° D 140 ml/min N_2 Strömungsteilung 1 : 100		14	9,7	
		86	10,3	

(B) Identifizierung:

Der 6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-ylmethyläther wurde durch Vergleich der Retentionszeit des hydrierten Zersetzungsproduktes mit der des 2,2-Dimethylcyclohexylmethyläthers identifiziert. (Hydrierung nach 2.2.1.)
Gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie oben): 1,1-Dimethylcyclohexan[70] (t=2,0 min), 2,2-Dimethylcyclohexylmethyläther (t=9,9 min), 4,4-Dimethylcyclohexylmethyläther (t=13,6 min).

2.4. Darstellung und Zersetzung der Tosylhydrazon-Metallsalze

2.4.1. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon-Lithiumsalz

2.4.1.1. Darstellung

Zu 2,9 g (0,01 Mol) Bicyclooctenontosylhydrazon, in 30 ml abs. Tetrahydrofuran aufgeschlämmt, wurden langsam unter Rühren und Kühlen 11 ml (0,013 Mol Butyllithium) Butyllithiumlösung (1,2 molar in n-Hexan) getropft. Die Reaktionsmischung wurde rotbraun. Der Bodensatz löste sich vollständig, allmählich fiel das Lithiumsalz aus. Es wurde darauf geachtet, daß möglichst wenig Sauerstoff und Feuchtigkeit mit der Reaktionsmischung in Berührung kam. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abdestilliert und das Lithiumsalz bei 40°C, zuerst im Wasserstrahlvakuum, danach im Ölpumpenvakuum einige Stunden nachbehandelt.
Die Umsetzung des Tosylhydrazons mit Amyllithium wurde in der gleichen Weise durchgeführt.

2.4.1.2. Thermische Zersetzung

Das trockene Lithiumsalz wurde im Ölbad auf 170-180°C erhitzt. Dabei war der Reaktionskolben über eine kurze Brücke mit einer in Methanol/Trockeneis gekühlten Vorlage verbunden. Es wurde im Wasserstrahlvakuum gearbeitet

Die gaschromatographische Analyse wurde mit einer K - Säule bei 70° durchgeführt. Die relativen Ausbeuten sind in der Tabelle auf S. 31 aufgeführt.

2.4.2. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ontosylhydrazon-Natriumsalz

2.4.2.1. Darstellung

Zu 1 g Natriumhydridsuspension (50% in Öl), mit etwas abs. Tetrahydrofuran überschichtet, wurde unter Rühren eine Aufschlämmung von 2,5 g (0,009 Mol) Bicyclooctenontosylhydrazon in 50 ml Tetrahydrofuran gegeben. Dabei trat starke Gasentwicklung (H_2) ein. Das Lösungsmittel wurde wie unter 2.4.1.1. beschrieben entfernt.

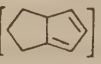
2.4.2.2. Thermische Zersetzung

Die thermische Zersetzung wurde in der gleichen Weise wie die des Lithiumsalzes durchgeführt. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse sind in der Tabelle auf S. 31 aufgeführt.

2.4.2.3. Photolytische Zersetzung

Hierzu wurde das Natriumsalz in Dimethoxyäthan (DMÄ) hergestellt und belichtet.
725 mg (2,5 mMol) Bicyclooctenontosylhydrazon wurden in 15 ml abs. DMÄ aufgeschlämmt und langsam zu 200 mg Natriumhydrid-Suspension mit etwas DMÄ überschichtet gegeben. Es wurde solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Die klare, hellbraune Lösung wurde im Quarzringgefäß belichtet (vgl. S.60), danach filtriert, mit Wasser versetzt und mit Pentan ausgeschüttelt.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbeding.	Produkte	rel.Ausb.(%)	t(min)	t_r
Säule: K L 2 m T 70° D 85 ml/min H_2		47	4,4	0,66
		40	5,3	0,79
		13	6,0	0,90
		Spur	8,9	1,33
	Toluol		6,7	1,00

Die absoluten Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen waren bei allen Zersetzungen der Tosylhydrazon-Metallsalze außerordentlich gering.

2.5. Vergleichssubstanzen

2.5.1. Bicyclo(3.3.0)oct-1-en

2.5.1.1. 1,1-Dicyclopropyläthylen[56)]

Zu 58 g Methyltriphenylphosphoniumbromid in 300 ml abs. Äther wurden 12 g (0,2 Mol) Butyllithium in 100 ml n-Hexan bei -3 bis -5°C gegeben. 18 g Dicyclopropylketon (aus γ-Butyrolacton dargestellt[57)]), auf -7°C gekühlt, wurden schnell zugetropft. Nach drei Stunden wurden bei Zimmertemperatur 200 ml Wasser zugegeben, die Ätherphase abgetrennt und die wässrige Phase mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen wurde der Äther langsam über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die Trennung war unter diesen Bedingungen schlecht.

Ausbeute: 3,8 g ≙ 22% d.Th. (85% d.Lit.)
Kp.: 120 - 150° (Lit.Kp.: 133°)

2.5.1.2. Bicyclo(3.3.0)oct-1-en[56)]

Ein Solidex-Rohr von 60 cm Länge und 2,6 cm lichter Weite wurde mit Glaswolle gefüllt und in einem schräg gestellten Bombenrohrofen auf 480-500°C erhitzt. Das 1,1-Dicyclopropyläthylen-Rohprodukt wurde langsam eingetropft und mit trockenem Reinststickstoff durch das Rohr transportiert. Die Pyrolyseprodukte wurden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen.
Die Substanz wurde am präparativen Gaschromatographen (GGCI, A-Säule, 100°) abgetrennt. Ihr NMR-Spektrum entsprach dem in der Literatur[56)] abgebildeten.

2.5.2. Tricyclo(3.2.1.$0^{2.8}$)oct-3-en

2.5.2.1. Monobromcyclooctadien-(2,6)[58)]

126 g (0,71 Mol) N-Bromsuccinimid, 112 g (1,17 Mol) 1,5-Cyclooctadien und 5 g Dibenzoylperoxid wurden in 600 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff fünf Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 63,9 g ≙ 33% d.Th.
Kp.: 62-69°/2 mm (Lit.Kp.: 56-60°/11 mm)

2.5.2.2. 1,3,5-Cyclooctatrien[58)]

63,9 g (0,34 Mol) Monobromcyclooctadien in 80 ml t-Butanol wurden langsam unter starkem Rühren zu einer siedenden Lösung von 16 g Kalium in 400 ml t-Butanol getropft und danach drei Stunden am Rückfluß erhitzt. Es wurde mit Wasser versetzt und zweimal mit Petroläther (30-50°) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde viermal mit Wasser gewaschen, um t-Butanol zu entfernen und nach dem Trocknen über eine Vigreux-Kolonne destilliert.
Ausbeute: 17,5 g ≙ 48,5% d.Th.
Kp.: 70-73°/55-64 mm
Das IR-Spektrum entsprach dem in der Literatur[59)] abgebildeten. Die gaschromatographische Analyse zeigte etwa 10% Verunreinigungen.

2.5.2.3. Tricyclo(3.2.1.$0^{2.8}$)oct-3-en[60]

17,0 g (0,16 Mol) 1,3,5-Cyclooctatrien wurden in 1,5 l Petroläther (<40°) 250 Stunden mit einer Quecksilberlampe belichtet. Die Reaktionslösung wurde am Rotavapor eingeengt und am präparativen Gaschromatographen getrennt. (Gerät: Wilkens, K-Säule, 100°)
Das NMR-Spektrum der abgetrennten Substanz entsprach dem in der Literatur[60b] beschriebenen.

2.5.3. Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ylmethyläther (vgl.[61])

1,2 g (0,025 Mol) Natriumhydrid (50%ige Suspension in Öl) in 30 ml Pentan wurden unter lebhafter Wasserstoffentwicklung mit 3 g (0,025 Mol) Bicyclooctenol umgesetzt. Nach einigen Stunden (über Nacht) wurde das Pentan abdestilliert und der graubraune Rückstand mit 7 g (0,05 Mol) Methyljodid versetzt, wobei leichtes Sieden eintrat. Nach zwei Stunden wurden 25 ml Pentan zugesetzt, filtriert und destilliert.
Ausbeute: 2,1 g ≙ 61% d.Th.
Kp.: 62-63°/14 mm
n_D^{20}: 1,4718

IR-Spektrum:

2900 cm^{-1}	(s)	-C-H
1615 cm^{-1}	(w)	-CH=CH-
1085 cm^{-1}	(s)	-O-CH_3

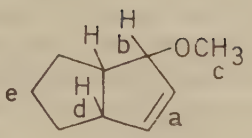
Analyse:

$C_9H_{14}O$ MG: 138,21

Ber.:	C	78,21%	H	10,21%
Gef.:	C	78,24%	H	10,49%

Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß das Reaktionsprodukt aus etwa 7% endo- und 93% exo-Äther besteht.
Die stereoisomere Zuordnung wurde anhand der beiden NMR-Spektren der aus der Zersetzung 2.2.2.2. abgetrennten Äther vorgenommen (vgl. S. 28).

NMR-Spektren:



endo-Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ylmethyläther:

a: Multiplett	4,3 τ	(2H)	
b: Multiplett	5,7	(1H)	I = 7,5 Hz
c: Singulett	6,7	(3H)	
d: Multiplett	7,2	(1H)	
e: Multiplett	8,5	(7H)	

exo-Bicyclo(3.3.0)oct-3-en-2-ylmethyläther:

a: Multiplett	4,3 τ	(2H)	
b: Multiplett	6,1	(1H)	I = 1,6 Hz
c: Singulett	6,8	(3H)	
d: Multiplett	7,5	(1H)	
e: Multiplett	8,5	(7H)	

2.5.4. Cyclopent-2-en-1-ylmethyläther[53]

20,4 g (0,2 Mol) Chlorcyclopent-2-en (S.49) wurden unter Kühlung zu 42 g (0,5 Mol) Natriumbicarbonat in 64 g (2 Mol) Methanol getropft, dabei entwickelte sich lebhaft CO_2. Es wurde filtriert und über eine 35 cm lange Raschig-Kolonne destilliert. Die Trennung des Äthers von Methanol gelang nicht vollständig. Die Fraktion mit dem Kp. 70-71° enthielt über 50% des Äthers, wie das Gaschromatogramm zeigte.

2.5.5. 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4)[62]

14 g (0,1 Mol) Dimedon wurden in 100 ml Äther mit 2,5 g (0,55 Mol) Lithiumalanat zum 1,1-Dimethylcyclohexan-3,5-diol reduziert.

Ausbeute: 5,8 g ≙ 40,3% d.Th.

Kp.: 78-90°/13 mm

n_D^{20}: 1,4658 (Lit. n_D^{25}: 1,4653)

Das Diol wurde bei 200-230°C zu $KHSO_4$ in 50 ml Dekalin mit drei Tropfen konz. H_2SO_4 getropft. Unter starkem Schäumen destillierte langsam eine trübe Flüssigkeit über, die in Äther aufgenommen und mit $MgSO_4$ getrocknet wurde. Erneute Destillation lieferte ein Produkt vom Kp. 155-158°, das wie beschrieben aus 1,3- und 1,4-Dien besteht, wie das Gaschromatogramm zeigte.

2.5.6. 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-ylmethyläther (vgl.[63])

4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on wurde mit Lithiumalanat in abs. Äther zum Alkohol reduziert[64].

Ausbeute: 71,5% d.Th.

Kp.: 75-76°/14 mm

n_D^{22}: 1,4682 (Lit. n_D^{20}: 1,4688)

1,26 g (0,01 Mol) des Alkohols und 4,26 g (0,03 Mol) Methyljodid wurden unter Rühren mit 3,48 g Silberoxid[65] versetzt. Es wurde einige Zeit im Wasserbad erwärmt und dann über Nacht stehengelassen. Nach dem Verrühren mit Äther, Abfiltrieren und Einengen wurde destilliert.

Ausbeute: 1,0 g ≙ 71,5% d.Th.

Kp.: 60°/20 mm

n_D^{19}: 1,4453

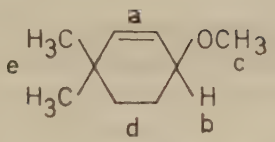
Analyse:

$C_9H_{16}O$ MG: 140,23

Ber.: C 77,09% H 11,50%

Gef.: C 75,84% H 11,38%

NMR-Spektrum:



a: Multiplett 4,5 τ (2H)
b: Multiplett 6,4 (1H)
c: Singulett 6,75 (3H)
d: Multiplett 8,5 (4H)
e: Singulett 9,0 (3H)
e: Singulett 9,05 (3H)

2.5.7. 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-yläthyläther

Der Äthyläther wurde aus 2,25 g (0,02 Mol) Dimethylcyclohexenol und 9,36 g (0,06 Mol) Äthyljodid unter Zugabe von 6,96 g Silberoxid in der gleichen Weise wie unter 2.5.6. beschrieben hergestellt.

Ausbeute: 1,9 g ≙ 61,7% d.Th.

Kp.: 63-65°/21 mm

n_D^{20}: 1,4449

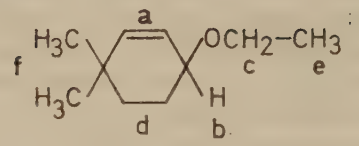
Analyse:

$C_{10}H_{18}O$ MG: 154,25

Ber.: C 77,87% H 11,76%

Gef.: C 77,77% H 11,39%

NMR-Spektrum:



a: Multiplett 4,4 τ (2H)
b: Multiplett 6,3 (1H)
c: Multiplett 6,6 (2H)
d: Multiplett 8,5 (4H)
e: Dublett 8,3 (3H)
f: Singulett 9,0 (3H)
f: Singulett 9,05 (3H)

2.5.8. 2,2-Dimethylcyclohexylmethyläther

2.5.8.1. 2,2-Dimethylcyclohexanon[66)]

Aus 57 g 2-Methylcyclohexanon, 23 g Natriumamid in 300 ml abs. Äther und 85 g Methyljodid wurde ein Rohprodukt hergestellt, das aus 2,2- und 2,6-Dimethylcyclohexanon besteht. Das 2,2-Dimethyl-Isomere wurde über ein Formiat-Additionsprodukt abgetrennt, das zum Schluß mit NaOH wieder aufgespalten wurde.
Ausbeute: 30 g ≙ 47,6% d.Th.
Kp.: 76-78°/36 mm
n_D^{21}: 1,4479 (Lit. n_D^{21}: 1,4481)

2.5.8.2. 2,2-Dimethylcyclohexanol[71)]

6,3 g (0,05 Mol) des Ketons wurden mit 0,76 g (0,02 Mol) Lithiumalanat in 30 ml Äther zum Alkohol reduziert.
Ausbeute: 4,6 g ≙ 72% d.Th.
Kp.: 67-68°/12 mm
n_D^{22}: 1,4620

2.5.8.3. 2,2-Dimethylcyclohexylmethyläther

Aus 3,2 g (0,025 Mol) Dimethylcyclohexanol, 2 g (0,04 Mol) Natriumhydrid-Suspension in 30 ml Äther und 10 g Methyljodid wurde der Äther wie unter 2.5.3. beschrieben hergestellt.

Ausbeute: 1,2 g ≙ 35% d.Th.

Kp.: 44°/33 mm

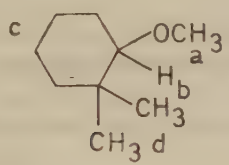
n_D^{22}: 1,4370

Analyse:

$C_9H_{18}O$ MG: 142,24

Ber.:	C	76,00%	H	12,75%
Gef.:	C	73,99%	H	12,21%

NMR-Spektrum:



a: Singulett	6,7	τ	(3H)
b: Multiplett	7,4		(1H)
c: Multiplett	8,6		(8H)
d: Singulett	9,05		(3H)
d: Singulett	9,15		(3H)

2.6. Geräte

2.6.1. Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden bei Flüssigkeiten als Film, bei Feststoffen als Nujolanreibung gemessen.
Gerät: Infracord (Bodenseewerk Perkin - Elmer & Co)
Bandenintensitäten: schwach (w), mittel (m), stark (s)

2.6.2. Kernresonanzspektren

Als Lösungsmittel für die NMR-Messungen wurde Tetrachlorkohlenstoff oder Deuterochloroform verwendet. Tetramethylsilan (TMS) diente als innerer Standard zur Eichung (10 τ).
Gerät: Varian A 60 (Varian Assoc.)

2.6.3. Gaschromatographie

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden verschiedene Geräte benutzt:

a) Fraktometer F 6 (Bodenseewerk Perkin - Elmer & Co)
   Säule: Typ .1 G 3 (Golay-Säule mit Polypropylenglykol)
   Länge 50 m
   Trägergas: Stickstoff, Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID)

b) Fraktometer F 7 (Bodenseewerk Perkin - Elmer & Co)
   Säulen: Typ K (15% Polyäthylenglykol auf Celite 545)
   Länge 2 m
   Typ A (15% Di-n-decylphthalat auf Chromosorb R)
   Länge 2 m
   Typ 6mO (20% Siliconöl 550 auf Chromosorb P)
   Länge 6 m
   Typ O (15% Siliconfett DC auf Celite 545)
   Länge 2 m
   Typ TKP (20% Trikresylphosphat auf Chromosorb P)
   Länge 2,5 m
   Trägergas: Wasserstoff, Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD)

c) Aerograph A 90 - P 3 (Wilkens Instrument and Research Inc.)
   Säule: Typ K (15% Polyäthylenglykol auf Kieselgur)
   Länge 3 m
   Trägergas: Wasserstoff, Verwendung eines WLD

d) Präparativer Gaschromatograph (GGCI), entwickelt und gebaut im Chemischen Institut Marburg.
Säulen: Typ A (20% Dinonylphthalat auf Kieselgur)
Typ K (15% Polyäthylenglykol auf Kieselgur)
Typ TKP (20% Trikresylphosphat auf Kieselgur)
Trägergas: Helium

Die Retentionszeiten sind als Absolutwerte in Minuten angegeben. Die relativen Retentionszeiten (t_r) sind auf Toluol bezogen (t_r = 1,00), das bei allen Zersetzungsreaktionen als Nebenprodukt auftrat.
L ist die Länge der Säule, T die Temperatur.
D ist der Gasdurchfluß, gemessen am Säulenausgang.
Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme geschah durch Berechnung der Peakflächen aus Halbwertsbreite mal Höhe. Auf eine Bestimmung der absoluten Ausbeuten mit Hilfe eines zugesetzten Standards wurde verzichtet, ebenso auf eine Eichung der Peakflächen durch Ausmessen der Peaks von Mischungen der zu erwartenden Substanzen mit bekannter Konzentration. Die Angaben der relativen Ausbeuten sind daher nicht streng quantitativ.

2.6.4. Schmelzpunkte

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Heiztischmikroskop ausgeführt und sind nicht korrigiert.
Gerät: Kofler - Mikroheiztisch (Firma Reichert, Wien).

3. Literaturverzeichnis

1) H. Staudinger, O. Kupfer
Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 501 (1912)

2) W. Kirmse
Angew. Chem. 71, 537 (1959)

3) G. Herzberg
Proc. Roy. Soc. Ser. A 262, 291 (1961)

4) V. Franzen
Chem. Ber. 95, 1964 (1962)

5) I. P. Simóns, A. J. Yardwood
Nature 187, 316 (1960)

6) K. R. Kopecky, G. S. Hammond, P. A. Leermakers
J. Amer. chem. Soc. 83, 2397 (1961)

7) H. Meerwein, H. Rathjen, H. Werner
Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1610 (1942)

8) W. Kirmse
Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964

9) J. W. Powell, M. C. Whiting
Tetrahedron 7, 305 (1959)

10) C. H. De Puy, D. H. Froemsdorf
J. Amer. chem. Soc. 82, 634 (1960)

11) L. Friedman, H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959)

12) W. R. Bamford, T. S. Stevens
J. Chem. Soc. 4735 (1952)

13) W. M. Jones
J. Amer. chem. Soc. 82, 6200 (1960)

14) D. E. Applequist, D. E. Mc Greer
J. Amer. chem. Soc. 82, 1965 (1960)

15) K. Heyns, A. Heins
Ann. 604, 133 (1957)

16) L. Friedman, H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 83, 3159 (1961)

17) W. Kirmse
Angew. Chem. 73, 161 (1961)

18) W. Kirmse, W. v. E. Doering
Tetrahedron 11, 266 (1960)

19) W. Kirmse, B.-G. v. Bülow
Chem. Ber. 96, 3316, 3323 (1963)

20) G. L. Closs
J. Amer. chem. Soc. 84, 809 (1962)

21) W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merrit
J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 (1961)

22) L. Friedman, H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960)

23) G. L. Closs, L. E. Closs
J. Amer. chem. Soc. 83, 2015 (1961)
ibid. 85, 99 (1963)

24) W. v. E. Doering, C. H. De Puy
J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953)

25) W. Kirmse, G. Wächtershäuser
Angew. Chem. 76, 591 (1964)

26) a) A. C. Cope, H. H. Lee, H. E. Petree
J. Amer. chem. Soc. 80, 2849 (1958)
b) A. C. Cope, G. A. Berchthold, P. E. Peterson
J. Amer. chem. Soc. 82, 6370 (1960)

27) T. J. Katz, M. Rosenberger
J. Amer. chem. Soc. 84, 865 (1962)

28) W. E. Parham, R. W. Soeder, J. R. Throckmorton, K. Kuncl, R. M. Dodson
J. Amer. chem. Soc. 87, 321 (1965)

29) A. C. Cope, J. K. Heeren
J. Amer. chem. Soc. 87, 3125 (1965)

30) J. K. Crandall, L. H. Chang
J. org. Chem. 32, 435, 532 (1967)

31) L. Ruetz
Diplomarbeit, Marburg 1967

32) G. Wächtershäuser
Dissertation, Marburg 1965

33) W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells
J. Amer. chem. Soc. 90, 1849 (1968)

34) R. H. Shapiro, J. H. Duncan, J. C. Clopton
J. Amer. chem. Soc. 89, 471 (1967)

35) W. Haebler
Dissertation, Marburg 1967

36) D. Chapman, P. D. Magnus
Introduction to practical high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy, S. 19
Academic Press London, New York 1966

37) R. H. Shapiro, M. J. Heath
J. Amer. chem. Soc. 89, 5734 (1967)

38) J. Meinwald, F. Uno
J. Amer. chem. Soc. 90, 800 (1968)

39) P. K. Freeman, D. G. Kuper
J. org. Chem. 30, 1047 (1965)

40) W. Kirmse, M. Buschhoff
Angew. Chem. 77, 681 (1965)
Chem. Ber. 100, 1491 (1967)

41) R. H. De Wolfe, W. G. Young
Chem. Rev. 56, 755 - 785 (1956)

42) A. C. Cope, S. W. Fenton, C. F. Spencer
J. Amer. chem. Soc. 74, 5887 (1952)

43) A. C. Cope, H. H. Lee, H. E. Petree
J. Amer. chem. Soc. 80, 2850 (1958)

44) K. Ziegler, H. Colonius
Ann. 479, 135 (1930)

45) A. C. Cope, M. R. Kinter, R. T. Keller
J. Amer. chem. Soc. 76, 2758 (1954)

46) L. Friedman, R. L. Litle, W. R. Reichle
Org. Synth., Vol. 40, 93 (1960)

47) H. Dietrich
Dissertation, Marburg 1966, S. 66

48) P. R. Stapp, R. F. Kleinschmidt
J. org. Chem. 30, 3006 (1965)

49) A. C. Cope, S. Moon, C. H. Park
J. Amer. chem. Soc. 84, 4854 (1962)

50) G. Stein
Angew. Chem. 54, 152 (1941)

51) Organikum, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften
Berlin, 1964, S. 319

52) H. Schepp
Dissertation, Marburg 1965, S. 48

53) K. Alder, F. H. Flock
Chem. Ber. 89, 1732 (1956)

54) a) C. H. De Puy, K. L. Eilers
Org. Synth., Vol. 42, 38, (1962)
b) M. Korach, D. R. Nielsen, W. H. Rideout
Org. Synth., Vol. 42, 50 (1962)

55) a) E. L. Eliel, C. A. Lukach
J. Amer. chem. Soc. 79, 5986 (1957)
b) E. D. Bergmann, R. Corett
J. org. Chem. 23, 1507 (1958)

56) A. D. Ketley, J. L. Mc Clanahan
J. org. Chem. 30, 940 (1965)

57) O. E. Curtis, J. M. Sandri, R. E. Crocker, H. Hart
Org. Synth., Vol. 38, 19 (1958)

58) A. C. Cope, C. L. Stevens, F. A. Hochstein
J. Amer. chem. Soc. 72, 2510 (1950)

59) A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull
J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952)

60) a) O. L. Chapman, G. W. Borden, R. W. King, B. Winkler
J. Amer. chem. Soc. 86, 2660 (1964)
b) J. Zirner, S. Winstein
Proc. chem. Soc. 1964, 235
c) W. R. Roth, B. Peltzer
Angew. Chem. 76, 378 (1964)
d) M. Schwarz, A. Besold, E. R. Nelson
J. org. Chem. 30, 2425 (1965)

61) H. Meerwein
Houben-Weyl VI/3, 31 (1965)

62) C. Walling, A. A. Zavitsas
J. Amer. chem. Soc. 85, 2089 (1963)

63) H. Meerwein
Houben-Weyl VI/3, 32 (1965)

64) S. Julia, M. Julia, H. Linarès, J.-C. Blondel
Bull. Soc.Chim. 1962, 1952

65) B. Helferich, W. Klein
Ann. 450, 225 (1926)

66) J. Meinwald, J. T. Ouderkirk
J. Amer. chem. Soc. 82, 480 (1960)

67) J. E. Germain, M. Blanchard
Bull. soc. chim. France 1960, 473

68) H. B. Hengest, G. D. Meakins, B. Nicholls
J. chem. Soc. 1957, 997

69) A. J. Vogel
J. chem. Soc. 1948, 1809

70) D. C. Hibbit, R. P. Linstead
J. chem. Soc. 1936, 474

71) H. C. Brown, G. Zweifel
J. Amer. chem. Soc. 83, 2550 (1961)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die wissenschaftliche Beratung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Firma Schering AG Berlin danke ich für ein gewährtes Promotionsstipendium.

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 1966 bis Mai 1968 im Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn ausgeführt.

Lebenslauf

Am 21. Oktober 1939 wurde ich, Lothar Ruetz, als drittes Kind des Pfarrers Gottfried Ruetz und seiner Ehefrau Elise, geb. Dietzel in Niederdünzebach, Kreis Eschwege geboren.

Von Herbst 1945 bis Ostern 1950 besuchte ich die Volksschule in Niederdünzebach.
Nachdem ich für ein Jahr Schüler der Leuchtberg-Schule in Eschwege und für ein Jahr Schüler der Privatschule des Herrn Baron von Schwertzell zu Willingshausen war, kam ich zur Melanchthon-Schule im Steinatal, Kreis Ziegenhain, wo ich am 21. Februar 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Von April 1959 bis März 1960 war ich als Wehrpflichtiger zur Deutschen Bundeswehr eingezogen.

Im Sommersemester 1960 begann ich das Chemiestudium an der Philipps-Universität zu Marburg. Am 7./8. Mai 1963 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 6. Mai 1966 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Meine Diplomarbeit über das Thema "Carbene der Bicyclo-(3.3.0)octan - Reihe" fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse an.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Drawert, Kamke, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Seelig, Walcher, Werner.